

Assoziationsverhalten von Tensidmodellen zu Micellen, Vesikeln und adsorbierten Schichten

Der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Dipl.-Chem. Thomas Zehl

geboren am 27.08.1977 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Jörg Mögel	Freiberg
	Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Butt	Mainz
	Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Wolff	Dresden

Tag der Verleihung: 29.04.2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Wässrige Lösungen amphiphiler Moleküle	4
2.2	Monte-Carlo-Simulation	9
2.2.1	Monte-Carlo-Simulation im kanonischen Ensemble	9
2.2.2	Monte-Carlo-Simulation im großkanonischen Ensemble	12
2.2.3	Durchführung der Simulationen	14
3	Modellierung amphiphiler Moleküle	15
3.1	Verwendetes Modell	16
	Intermolekulare Wechselwirkungen \mathcal{H}_{inter}	19
	Intramolekulare Wechselwirkungen \mathcal{H}_{intra}	20
	Wechselwirkungen der Segmente mit dem Lösungsmittel \mathcal{H}_{solv}	20
	Auswahl der Wechselwirkungspotentiale	23
	Alternative Darstellung des Wechselwirkungsschemas	25
4	Phasendiagramm und Strukturen von Lösungen dreisegmentiger Amphiphile	26
4.1	Phasendiagramm	26
4.2	Micellen	30
4.3	Vesikel	34
5	Tensidadsorption an Feststoffoberflächen	40
5.1	Adsorption von Tensiden an hydrophilen Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen	43
5.1.1	Adsorptionsisothermen	43
5.1.2	Adsorption bei niedriger Tensidkonzentration (Region I)	49
5.1.3	Region IIa der Adsorptionsisothermen	52
5.1.4	Koexistenz zwischen zwei Oberflächenphasen (Region IIb)	53
5.1.5	Kompaktierung (Region III) und Plateaubereich (Region IV) der adsorbierten Schicht	59
5.1.6	Diskussion der Zusammenhänge zwischen Form der Isotherme und Struktur der Adsorptionsschicht	68
5.2	Adsorption an hydrophilen Oberflächen mit verschiedenen Adsorptionsenergien	72
5.2.1	Adsorption an homogenen Oberflächen	72
5.3	Adsorption an heterogenen Oberflächen	79
5.3.1	Adsorption an Oberflächen mit Bereichen unterschiedlicher Adsorptionsenergie	79
5.3.2	Heterogene Oberflächen mit hydrophilen und hydrophoben Bereichen	82
	Hydrophile Oberflächen mit hydrophoben Einzeldomänen	84

Hydrophobe Oberflächen mit hydrophilen Einzeldomänen . . .	90
Beschreibung der Adsorption über Einzeldomänen	94
Adsorption an schachbrettähnlichen Oberflächen	96
5.4 Adsorption an gekrümmten Oberflächen	106
5.5 Adsorption von Tensidmodellen, die im Volumen bevorzugt Kugel- und Wurmmicellen bilden	108
6 Zusammenfassung	110
A Anhang	I
A.1 Berechnung ausgewählter Größen	I
A.1.1 Die Systemenergie	I
A.1.2 Die Wärmekapazität	I
A.1.3 Die Konzentration	III
A.1.4 Die Clustergrößenverteilung	III
A.1.5 Die Hydrophobierung der Oberfläche	V
A.1.6 Das Segmentflächendichteprofil	VII
A.1.7 Der Orientierungsordnungsgrad	VII
A.1.8 Die Randenergie der Oberflächencluster	VII
A.1.9 Das Trägheitsellipsoid	VIII
A.1.10 Fluktuationen von Vesikeloberflächen	X
Symbolverzeichnis	XIV
Literaturverzeichnis	XIX
Tabellenverzeichnis	XXVI
Abbildungsverzeichnis	XXVII
Index	XXXI

1 Einleitung

Der Aufbau amphiphiler Moleküle aus hydrophilen und hydrophoben Molekülteilen bedingt die Eigenschaften dieser Stoffklasse. Eine Besonderheit von wässrigen Lösungen solcher Moleküle ist die Selbstorganisation der Moleküle zu unterschiedlich strukturierten Aggregaten. In Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, den Eigenschaften des Lösungsmittels und der Form der Moleküle bilden Amphiphile eine Reihe unterschiedlicher Aggregate. Einige bekannte Beispiele dafür sind Micellen [1], lyotrope Flüssigkristalle und Liposomen [2]. Die makroskopischen Eigenschaften dieser Assoziate werden durch die Struktur und die Wechselwirkungen ihrer Grundbausteine bestimmt.

An Phasengrenzen, wie zum Beispiel zwischen Feststoff und Lösung findet man ebenfalls eine Vielzahl möglicher Aggregatstrukturen, welche die Eigenschaften dieser Grenzfläche entscheidend beeinflussen. Die besonderen Eigenschaften von Lösungen amphiphiler Moleküle werden für die verschiedensten technischen Zwecke genutzt. Amphiphile werden zum Beispiel als Tenside, Emulgatoren, zur Oberflächenreinigung, zur Modifizierung und Beschichtung fester Oberflächen, als Flotationshilfsmittel, zur Stabilisierung von Pulvern, Solen und Suspensionen in der Farbenherstellung und in pharmazeutischen und biotechnologischen Bereichen eingesetzt.

Die strukturellen Eigenschaften der verschiedenen Aggregate an Grenzflächen sind experimentell nur schwer zugänglich. Zum Beispiel kann mit Ellipsometrie die mittlere Schichtdicke und mit Rasterkraftmikroskopie das Oberflächenprofil der Adsorbatstrukturen bestimmt werden. Die gemessenen Eigenschaften liefern meist keinen eindeutigen Hinweis auf die Struktur der untersuchten Aggregate. Thermodynamisch kann die Selbstorganisation von Amphiphilen mit Hilfe von Gittertheorien (z.B. Scheutjens–Fleer), der self-consistent field Theorie (SCF) [3] und Dichtefunktionalmethoden beschrieben werden. Die Moleküle müssen dazu relativ stark vereinfacht bzw. die Aggregatstrukturen vom Modell vorgegeben [4, 5] werden.

Computersimulationen können genutzt werden um molekulare Details stärker zu berücksichtigen und Informationen über die Struktur der gebildeten Aggregate und ihre Auswirkung auf makroskopische Eigenschaften zu erhalten. Die zur Simulation verwendeten Modelle lassen sich im Allgemeinen zwei Grenztypen zuordnen. Modelle in denen die Moleküle sehr detailliert abgebildet werden und Modelle die eine vereinfachte Darstellung der Moleküle verwenden. In der ersten Kategorie wird eine große Anzahl von Wechselwirkungsparametern eingeführt, um die genauen Eigenschaften einiger weniger Moleküle abzubilden. Ein Großteil der Rechenzeit wird bei der Verwendung so detaillierter Modelle für die Simulation der Struktur

des Lösungsmittels (Wasserstruktur) verwendet. Da kooperative Effekte*, wie die Aggregation amphiphiler Moleküle, erst bei einer großen Zahl von Molekülen auftreten, wären solche Modelle sehr aufwendig und mit derzeitiger Rechentechnik nur schwer umsetzbar. Eine detaillierte Berücksichtigung aller möglichen Wechselwirkungen hätte die genaue Beschreibung des atomaren Aufbaus jedes einzelnen Moleküls zur Voraussetzung.

Daher nutzt man vereinfachte Modelle, welche die Molekülform und die Wechselwirkungen grob beschreiben. Diese Herangehensweise ermöglicht die Berücksichtigung großer Molekülzahlen bei vergleichsweise geringem Rechenaufwand. Für diese einfachen Modelle werden meist empirische Parametersätze verwendet, um ein grundlegendes Verständnis der Aggregation und Strukturierung zu erhalten. Wie detailliert die Modelle sind und welche Vereinfachungen gemacht werden, hängt von der jeweiligen Zielstellung ab.

Zur Simulation der Modelle können verschiedene Methoden wie zum Beispiel Molecular Dynamics [6], Monte-Carlo [7] und Dissipative Particle Dynamics [8] genutzt werden. Um Gleichgewichtseigenschaften von Systemen mit Lösungen amphiphiler Moleküle zu untersuchen wird von den genannten Methoden die Monte-Carlo-Simulation gewählt. Bei Monte-Carlo-Simulationen wird bei der Erzeugung der Systemkonfigurationen ausschließlich die potentielle Energie des Systems berücksichtigt [9, 10]. Dadurch werden keine genauen Informationen über die zeitliche Entwicklung des Systems erhalten. Gleichgewichtseigenschaften können jedoch schnell und mit einfachen Potentialmodellen ermittelt werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Aggregation und Strukturierung amphiphiler Moleküle in wässriger Lösung und an Feststoffoberflächen. Ein Ziel der Simulation ist es, mit Hilfe eines einfachen Modells mit einem Minimum an Wechselwirkungsparametern die Selbstaggregation einfacher amphiphiler Moleküle in Lösung und an Feststoffoberflächen zu beschreiben.

Dabei werden für die amphiphilen Moleküle, die Oberfläche und das Lösungsmittel vereinfachte Modelle gewählt. Um die Geometrie der Modellmoleküle zu vereinfachen, werden jeweils mehrere Atome des Moleküls durch einen coarse-graining-Prozess zu Segmenten zusammengefasst. Zur Darstellung der Amphiphile hat sich ein Kopf-Schwanz-Modell bewährt, nachdem alle hydrophoben Molekülteile einem Schwanz und alle hydrophilen Bereiche des Moleküls einem Kopf zugeordnet werden. Der Kopf umfasst neben den polaren Molekülteilen alle Gegenionen sowie die Solvathülle des hydrophilen Molekülteils. Das einfachste flexible Modellmolekül

*Kooperative Effekte sind Eigenschaften die wesentlich von der Anzahl der beteiligten Einheiten abhängen.

besteht aus drei kugelförmigen Segmenten, welche frei drehbar miteinander verbunden sind, wobei ein Segment als hydrophil und zwei Segmente als hydrophob angesehen werden. Um die Wechselwirkung der Segmente untereinander zu beschreiben, wurden Square-Well-Wechselwirkungen gewählt. Die Berechnungen wurden im Kontinuum unter impliziter Berücksichtigung des Lösungsmittels durchgeführt. Die Feststoffoberflächen wurden aus kugelförmigen Segmenten aufgebaut. Für das Aggregationsverhalten amphiphiler Moleküle in der Lösung wurde ein Phasendiagramm erstellt. Die Eigenschaften von Micellen und Vesikeln wurden genauer untersucht. Die Adsorption der Modellamphiphile an homogenen hydrophilen Oberflächen wurde im kanonischen und großkanonischen Ensemble simuliert und ausgewertet. Der Einfluss der Adsorptionsenergie auf die Struktur der adsorbierten Aggregate konnte untersucht werden. Heterogene Oberflächen, mit hydrophilen und hydrophoben Bereichen, wurden verwendet um die Adsorption der Moleküle an unterschiedlich strukturierten Oberflächen zu untersuchen. Die Aggregatstruktur an gekrümmten Oberflächen wurde mit der an ebenen Oberflächen verglichen.

Verschiedene strukturauswertende Methoden, wie z.B. die Ermittlung der Schichtdicke, des Orientierungs Ordnungsgrades und der Oberflächenhydrophobierung wurden implementiert und auf die Simulationsergebnisse angewendet. Dies ergibt ein prinzipielles Gesamtbild der Adsorption und Selbstorganisation amphiphiler Moleküle an Feststoffoberflächen und ermöglicht Vergleiche mit anderen Theorien und Experimenten.

2 Grundlagen

2.1 Wässrige Lösungen amphiphiler Moleküle

Amphiphile Moleküle bestehen aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen. Weil schon niedrige Konzentrationen solcher Moleküle die Oberflächenspannung der Lösung stark herabsetzen, werden sie auch Tenside genannt. Hydrophile Kopfgruppen sind polare oder dissoziationsfähige funktionelle Gruppen. Anhand der effektiven Ladung dieser Gruppen können die Amphiphile in kationische, anionische, zwitterionische und nichtionische Tenside eingeteilt werden. Amphotere Amphiphile enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich, je nach pH-Wert, wie anionische, kationische oder nichtionische Tenside.

Die hydrophoben Teile bestehen meist aus unpolaren Alkylketten. Diese können Verzweigungen, verschiedene Substituenten, Mehrfachbindungen oder zyklische Gruppen enthalten. Diese Schwänze der Amphiphile sind aufgrund ihres unpolaren Aufbaus schlecht wasserlöslich.

Der Hydrophobe Effekt fasst die enthalpischen und entropischen Effekte beim Einbringen hydrophober Molekülteile in Wasser zusammen. Durch die Ausbildung eines Käfigs oder Gerüsts aus Wasserstoffbrückenbindungen um die hydrophoben Teile nimmt zwar die Anzahl der Wasser–Wasser–Wechselwirkungen zu, jedoch sinkt die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der Wassermoleküle in der Nähe des hydrophoben Molekülteils. Trotz des Enthalpiegewinnes durch Wasser–Alkan–Wechselwirkungen und zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen ist der Entropieverlust für das Einbringen eines hydrophoben Molekülteils in Wasser groß genug, um die Bilanz der freien Enthalpie für diesen Prozess positiv werden zu lassen [11]. Diese energetischen und entropischen Anteile werden zusammengefasst als Hydrophober Effekt bezeichnet [12].

Durch diesen Entropieverlust des Wassers sind Kontakte zwischen hydrophoben Molekülteilen und Wasser unvorteilhaft für die Gesamtenergiebilanz des Systems. Aus diesem Grund reichern sich amphiphile Moleküle an Phasengrenzen an und bilden in der Lösung Aggregate, bei deren Aufbau die Wasser–Alkan–Kontaktfläche minimiert wird. Diese Minimierung erfolgt indem sich hydrophobe Molekülteile zusammenlagern, während die hydrophilen Kopfgruppen gegen das Wasser exponiert angeordnet werden. Diese Überlagerung der entropisch ungünstigen Bereiche führt zu einer Verringerung der freien Enthalpie des Systems. Durch diese Struktur wird der hydrophobe Kern des Aggregates von den Kopfgruppen zusätzlich gegen das Wasser abgeschirmt. In **Abb. 2.1** wird dieser Sachverhalt grafisch verdeutlicht. Die Assoziation einzelner Moleküle zu kleinen Clustern wird schematisch dargestellt [13].

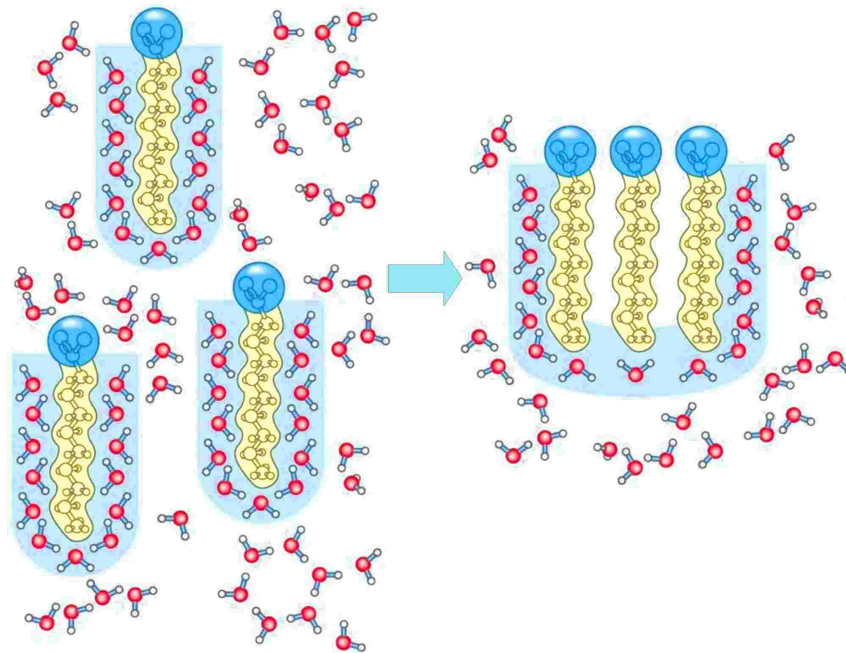


Abbildung 2.1: Struktur des Wassers mit und ohne Alkylketten. Hydrophile Kopfgruppen werden blau und hydrophobe Alkylketten gelb dargestellt. Die höher geordneten Wassermoleküle sind hellblau hinterlegt. Einzeln gelöste Alkylketten verringern die Entropie der umgebenden Wassermoleküle. Cluster aus Tensidmolekülen haben eine kleinere Wasser-Alkan-Kontaktfläche [13].

Durch das Wechselspiel von Energie und Entropie einerseits und den molekular geometrischen Zwängen andererseits entsteht, abhängig von der Konzentration, den molekularen Eigenschaften und den thermodynamischen Bedingungen, eine Vielfalt möglicher Assoziatstrukturen.

So spielt die Temperatur eine wichtige Rolle bei der Aggregation von Amphiphilen. Die Löslichkeit ionischer Tenside nimmt mit steigender Temperatur zu. Das Aggregationsverhalten ionischer Tenside hängt außerdem stark von der Elektrolytkonzentration in der Lösung ab. Nichtionische Tenside zeigen eine stärkere Temperaturabhängigkeit ihrer Löslichkeit, diese nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Phasenverhaltens stellt sich wie folgt dar. In stark verdünnter wässriger Lösung liegen die Amphiphile monomer oder in kleinen Clustern vor. Der Energiegewinn bei der Bildung dieser Aggregate aus wenigen Molekülen ist jedoch im Vergleich zur thermischen Energie des Systems meist so gering, dass diese Cluster nicht stabil sind und sofort wieder zerfallen. Abhängig von der Geometrie, Ladung und Löslichkeit der Amphiphile und der Temperatur können ab einer bestimmten Konzentration größere Aggregate mit bestimmten strukturellen Eigenschaften entstehen. Bilden sich größere Cluster, bei denen die polaren Kopf-

gruppen nach außen gerichtet sind, spricht man von Micellen. Die Konzentration, bei der die Aggregation zu Micellen einsetzt, wird kritische Micellbildungskonzentration (CMC, *critical micellization concentration*) genannt. Da die Tensidmoleküle in Micellen einen anderen Beitrag zu den Eigenschaften des Systems liefern als einzeln gelöste Moleküle, zeigen viele physikalische Eigenschaften als Funktion der Konzentration einen mehr oder weniger scharfen Knick, der immer bei der CMC auftritt. Zu diesen Eigenschaften der Tensidlösungen gehören zum Beispiel die Oberflächenspannung, Äquivalentleitfähigkeit, der Brechungsindex und das Lichtstreuverhalten. Da sich diese Eigenschaften oberhalb der CMC deutlich ändern, kann das Erreichen der CMC durch unterschiedliche Methoden bestimmt werden.

Das Innere solcher Micellen kommt einem flüssigen Alkantröpfchen gleich, welches kein Wasser enthält und von der Lösung durch eine Schicht aus Kopfgruppen und Gegenionen abgegrenzt wird. Micellen stellen keine statischen Aggregate dar, es findet ständig ein Austausch von Molekülen mit der Lösung statt. Form und Größe der Micellen hängt dabei stark von der Molekülgeometrie der Amphiphile ab.

Die Bildung von Micellen ist erst oberhalb einer bestimmten Temperatur möglich, da die Micellbildung beginnt sobald die Amphiphilkonzentration die CMC überschreitet. Bei niedrigen Temperaturen haben länger-kettige Amphiphile nur eine geringe Löslichkeit, so dass die CMC oft nicht erreicht wird. Die Wasserlöslichkeit vieler ionischer Tenside nimmt aber mit steigender Temperatur meist stärker zu als die CMC. Die Löslichkeits-Temperatur- und die CMC-Temperatur-Kurve schneiden sich bei einer für das jeweilige Tensid charakteristischen Temperatur T_K der Krafft-Temperatur, bzw. dem Krafft-Punkt. Unterhalb der Krafft-Temperatur liegen gelöste Amphiphile im Gleichgewicht mit dem festen Amphiphil in der Lösung vor, in einigen Fällen wird eine merkliche Aggregation zu Dimeren oder Trimeren beobachtet. Oberhalb des Krafft-Punktes steigt die Löslichkeit drastisch an, da nun die Micellbildung das Löslichkeitsgleichgewicht beeinflusst [11, 14].

In konzentrierteren Lösungen treten Netzwerke von Wurmmicellen oder Bischichtstrukturen auf, außerdem ist die Bildung von Überstrukturen der genannten Aggregatformen möglich. Dies geschieht, wenn die einzelnen Aggregate miteinander in Wechselwirkung treten und sich dadurch gegenseitig ausrichten. Kommt es dabei zu einer Orientierungsfernordnung ohne oder mit eingeschränkter Positionsfernordnung, spricht man von lyotropen Flüssigkristallen, wie zum Beispiel lamellaren oder hexagonale Phasen.

Die Form der Amphiphile, und damit auch die bevorzugte Aggregatform (**Abb. 2.2**), kann mithilfe des molekularen Packungsparameters Π nach Israelachvili als Quotient aus dem Volumen der Alkylkette V , der all-trans-Länge der Kette l_c und

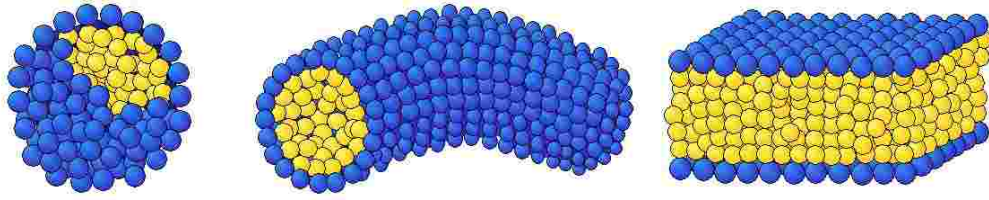


Abbildung 2.2: Schematische Darstellungen [11]: von links Kugelmicelle, Wurmmicelle und Bischicht. Die hydrophilen Köpfe sind blau und die hydrophoben Schwanzbereiche gelb abgebildet.

dem Platzbedarf der Kopfgruppe a_o grob abgeschätzt werden. [11, 14, 15, 16]

$$\Pi = \frac{V}{a_o \cdot l_c} \quad (2.1)$$

Für $\Pi \lesssim 1/3$ werden zum Beispiel Kugelmicellen mit einer relativ engen Größenverteilung gefunden. Bei $1/3 \lesssim \Pi \lesssim 1/2$ werden Wurmmicellen erwartet. Diese sind für gewöhnlich polydispers, da ihre Länge durch den Einbau zusätzlicher Moleküle in den zylindrischen Teil vergrößert werden kann ohne die Packungsgeometrie grundlegend zu verändern. Ist $\Pi \approx 1$ werden planare und gekrümmte Bischichten gefunden, die sich zu Vesikeln formieren können. Außer der Form hat auch die Flexibilität der hydrophoben Ketten einen großen Einfluss auf Form und Größe der Aggregate [17]. An Phasengrenzen, wie der zwischen Lösung und Feststoffoberflächen, reichern sich Amphiphile an. Bei geringen Konzentrationen liegen auch hier die Moleküle monomer auf der Oberfläche vor. Adsorbiert der Kopf eines einzelnen Tensids an einer hydrophilen Feststoffoberfläche ist der hydrophobe Teil des Moleküls von Wasser umgeben. Dadurch bestimmt der Hydrophobe Effekt das Phasenverhalten der Amphiphile an Feststoffoberflächen maßgeblich mit. Oberhalb der kritischen Oberflächenaggregationskonzentration (CSAC, [18], *critical surface aggregation concentration*) bilden sich auf der Oberfläche, ähnlich wie in der Lösung, strukturierte Aggregate. Da die Wechselwirkungen der Kopfgruppen mit der Oberfläche die entstandenen Strukturen zusätzlich stabilisieren, bilden sich diese Admicellen bei geringerer Konzentration als ähnliche Aggregate in der Lösung, die CSAC liegt damit unterhalb der CMC. Die Struktur der adsorbierten Aggregate ähnelt dabei den Strukturen der Aggregate in der Tensidlösung oder wird, durch die Wechselwirkungen der Kopfgruppen mit der Oberfläche, zusätzlich umstrukturiert. Das Wechselspiel zwischen Hydrophobem Effekt und der Adsorptionsenergie entscheidet wie stark die Oberflächenaggregate denen in der Lösung ähneln.

Auf hydrophoben Oberflächen wird die Bildung von Hemimicellen, halbzyklindrischen Aggregaten und Monoschichten diskutiert. Bei diesen Oberflächenaggregaten wird die Oberfläche und das Innere der Aggregate durch die Kopfgruppen abgeschildert.

Hier bewirkt der Hydrophobe Effekt die Stabilisierung der Oberflächenaggregate, auch hier ist die CSAC kleiner als CMC.

An hydrophilen Oberflächen entstehen, je nach Konzentration und Molekülgeometrie, adsorbierte Kugel- und Zylindermicellen sowie Bischichten. Die Admicellen können bei höheren Konzentrationen Netzwerke bilden oder sich aneinander ausrichten.

Durch diese Strukturierung stellt sich in der Grenzschicht nahe der Oberfläche eine andere Amphiphilkonzentration als im Lösungsmittelvolumen ein. Die Menge adsorbierter Moleküle bezogen auf die Feststoffoberfläche wird Oberflächenkonzentration α genannt. Trägt man bei konstanter Temperatur die Oberflächenkonzentration α gegen die Konzentration der Tenside in der Lösung ϕ auf erhält man eine Adsorptionsisotherme. Die Charakteristik der Isotherme wird vom Aggregationsverhalten der Tenside an der Oberfläche und in der Lösung bestimmt. Diese Isothermen sind über die solution-depletion-method experimentell zugänglich [19]. Ist die Größe der adsorbierenden Oberfläche bekannt, kann die Beladung der Oberfläche aus einer Differenzmessung der Tensidkonzentration ϕ in der Lösung vor und nach dem Adsorptionsvorgang berechnet werden [20].

Oft wird versucht aus der Form der Adsorptionsisotherme direkt auf die Strukturen der Oberflächenaggregate zu schließen. Die verschiedenen Isothermenformen führten zu einer Reihe von Adsorptionsmodellen [21]. Neben Isothermen die im Verlauf einer Langmuirisotherme (L-Typ) entsprechen, treten auch andere Isothermenformen auf. Für Isothermen mit zwei Plateaus (LS-Typ) wird oft ein Modell der Bildung kleiner Admicellen (*small surface micelle model*) [22] oder ein Modell der Bischichtbildung auf der Oberfläche (*surface bilayer model* oder *pseudophase separation model*) [23,24] diskutiert. Treten Isothermen mit einem s-förmigen Verlauf (S-Typ) auf, wird meist das 4-Regionen-Modell (*reverse orientation model*) benutzt [18,23].

2.2 Monte-Carlo-Simulation

Monte-Carlo-Simulationen können in verschiedenen statistischen Ensembles durchgeführt werden. Das Ensemble legt fest, welche Parameter im Laufe der Simulation konstant gehalten werden. Zur Simulation wurden im vorliegenden Fall das kanonische und das großkanonische Ensemble verwendet. Im kanonischen Ensemble NVT werden die Anzahl der Modellmoleküle N_m , das Volumen V und die Temperatur T konstant gehalten. Das chemische Potential der Modellmoleküle μ , das Volumen V und die Temperatur T werden im großkanonischen Ensemble μVT festgelegt, die Molekülanzahl N_m kann sich während der Simulation ändern.

Das Volumen V wird durch die Abmessungen $L_x \times L_y \times L_z$ der Simulationsbox vorgegeben. Um Randeffekte zu minimieren, werden periodische Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen eingeführt. Eine bestimmte Anordnung der Moleküle eines Systems wird als Konfiguration Γ bezeichnet. Zur Erstellung einer Startkonfiguration Γ_1 wird nun eine Anzahl N_m von Modellmolekülen zufällig in der Simulationsbox verteilt. Im Simulationsverlauf wird dann zufällig ein Molekül ausgewählt und auf zufällige Art bezüglich Position und Molekülkonformation verändert. Eine solche Operation wird Monte-Carlo-Move MCM genannt. Monte-Carlo-Step MCS nennt man einen Simulationsabschnitt, bei dem so viele Monte-Carlo-Moves wie Moleküle N_m im System vorhanden sind, durchgeführt werden ($MCS \hat{=} N_m \cdot MCM$).

2.2.1 Monte-Carlo-Simulation im kanonischen Ensemble

Das kanonische Ensemble NVT beschreibt geschlossene Systeme. Die Molekülanzahl N_m , das Volumen V und die Temperatur T werden konstant gehalten, es kann aber Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden [25].

Zur Manipulation der Konfiguration werden verschiedene Methoden verwendet. Wird ein Molekül auf einen zufällig gewählten Platz innerhalb der Simulationsbox verschoben, spricht man von einem *jump*. Ein *move* verschiebt das Teilchen nur um eine kleine Entfernung von seiner Ausgangslage. Beide Operationen können unter Beibehaltung der Molekülkonformation, als Verschiebung eines starren Körpers (*rigid*), oder unter Neuaufbau (*regrow*) der kettenförmigen Moleküle durchgeführt werden. Wird das Molekül als starrer Körper aufgefasst, sind auch Rotationen um dessen Massenschwerpunkt (*rigid rot*) möglich.

Geschlossene konservative Vielteilchensysteme werden in der klassischen Mechanik mit der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(q_0, p_0)$ beschrieben. \mathcal{H} ist von den Ortskoordinaten aller Teilchen $q_0 = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$ und deren Impuls $p_0 = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ abhängig.

Zur Ermittlung thermodynamischer Gleichgewichtseigenschaften der unterschiedlichen Systeme werden in dieser Arbeit ausschließlich die Ortskoordinaten der Partikel betrachtet. Die Werte der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(q_0)$ für die einzelnen Konfigurationen Γ entsprechen damit der potentiellen Energie E dieser Konfigurationen. $\mathcal{H}(\Gamma)$ ergibt sich aus der Summe der Wechselwirkungsbeiträge der betreffenden Konfiguration Γ .

$$\mathcal{H}(\Gamma) = E(\Gamma) \quad (2.2)$$

Durch die Änderung der Molekulanordnung verändert sich die potentielle Energie E des Systems. Die Menge aller möglichen Konfigurationen bilden das Ensemble des Systems. Die kanonische Zustandssumme \mathcal{Z} eines Systems erhält man aus den Wechselwirkungsbeiträgen $\mathcal{H}(\Gamma_i)$ aller möglichen Konfigurationen Γ_i .

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B \cdot T}} \quad (2.3)$$

Eine einzelne Konfiguration Γ_i tritt mit der Wahrscheinlichkeit P_i auf.

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B \cdot T}} \quad (2.4)$$

Liegen alle Konfigurationen eines Systems vor, können die Gleichgewichtseigenschaften des Systems als Mittelwerte der Eigenschaften der Einzelkonfigurationen bestimmt werden. Für Systeme mit vielen Freiheitsgraden ist es nicht möglich alle Konfigurationen eines Systems in akzeptabler Zeit zu erstellen und auszuwerten. In der Praxis wird deshalb die Mittelwertbildung nicht über alle möglichen Konfigurationen, sondern über eine begrenzte Anzahl A von repräsentativen Konfigurationen durchgeführt.

Durch eine zufällige Manipulation einer Systemkonfiguration Γ_1 entsteht die darauf folgende Konfiguration Γ_2 . Dadurch hängt die Konfiguration Γ_2 nur von Γ_1 und einer Übergangswahrscheinlichkeit ab. Γ_2 dient als Ausgangskonfiguration für den nächsten Generationsschritt. Eine so entstandene Folge wird als Markov-Kette von Konfigurationen bezeichnet.

Werden die Konfigurationen zur Mittelwertbildung zufällig erstellt oder ausgewählt, spricht man von simple-sampling [26, 27]. Um die Gleichgewichtseigenschaften eines Systems auf diese Art zu ermitteln, müssen sehr viele voneinander unabhängige Konfigurationen ausgewertet werden. Da die meisten zufällig ausgewählten Konfigurationen wegen ihres geringen statistischen Gewichtes nur einen kleinen Beitrag zum Mittelwert liefern, ist es besser die Konfigurationen nach bestimmten Kriterien zu erzeugen und zu bewerten.

Ein dazu sehr gut geeigneter und für kanonische und großkanonische Systeme häufig verwendeter Algorithmus wurde von Metropolis maßgeblich entwickelt und nach ihm benannt [28]. Durch diesen Algorithmus wird erreicht, dass bei der Wahl der Übergangswahrscheinlichkeit (2.7), die Verteilung der Zustände der Markov-Kette gegen die kanonische Verteilung (2.4) konvergiert. Im Rahmen eines solchen importance-samplings wird die Energiedifferenz der Konfigurationen $\Delta\mathcal{H}$ als Kriterium dafür benutzt, ob die durch einen Monte-Carlo-Move erzeugte Konfiguration akzeptiert oder verworfen wird [26].

Während der Simulation läuft folgender Algorithmus ab:

1. Durch zufälliges Verteilen der N_m Moleküle wird eine Startkonfiguration Γ_1 erzeugt.
2. Aus der Konfiguration Γ_1 wird durch eine zufällige Konfigurationsänderung eine Konfiguration Γ_2 erzeugt.
3. Die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\Gamma_1)$ der Konfiguration Γ_1 und diejenige der Konfiguration Γ_2 werden berechnet und deren Differenz $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(\Gamma_2) - \mathcal{H}(\Gamma_1)$ gebildet. Der Übergang von Γ_1 zu Γ_2 wird mit dem Metropolis-Kriterium bewertet.

- Ist der Wert der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\Gamma_2)$ der Konfiguration Γ_2 kleiner oder gleich $\mathcal{H}(\Gamma_1)$ der Konfiguration Γ_1 ($\Delta\mathcal{H} \leq 0$), so wird die Konfiguration Γ_2 akzeptiert.
- Ist der Wert der Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\Gamma_2)$ der Konfiguration Γ_2 größer als diejenige der Konfiguration Γ_1 ($\Delta\mathcal{H} > 0$), wird Γ_2 dennoch akzeptiert, falls

$$\mathcal{X} \leq e^{-\frac{\Delta\mathcal{H}}{k_B \cdot T}} \quad (2.5)$$

gilt. \mathcal{X} ist eine zwischen 0 und 1 gleichverteilte Zufallszahl.

- Ist die Energie der Konfiguration Γ_2 größer als diejenige der Konfiguration Γ_1 ($\Delta\mathcal{H} > 0$) und

$$\mathcal{X} > e^{-\frac{\Delta\mathcal{H}}{k_B \cdot T}}, \quad (2.6)$$

wird die Konfiguration Γ_2 nicht akzeptiert.

4. Wurde die Konfiguration Γ_2 akzeptiert, geht sie in den nächsten Monte-Carlo-Move ein. Ist dem nicht so, geht Konfiguration Γ_1 in den nächsten Monte-Carlo-Move (2.) ein.

Die Kriterien zur Bewertung des Übergangs von Γ_1 zu Γ_2 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2 \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{akzeptiert} & \text{für } \mathcal{H}(\Gamma_2) \leq \mathcal{H}(\Gamma_1) \\ \text{akzeptiert} & \text{für } \mathcal{H}(\Gamma_2) > \mathcal{H}(\Gamma_1) \quad \text{und} \quad \mathcal{X} \leq e^{-\frac{\Delta\mathcal{H}}{k_B \cdot T}} \\ \text{nicht akzeptiert} & \text{für } \mathcal{H}(\Gamma_2) > \mathcal{H}(\Gamma_1) \quad \text{und} \quad \mathcal{X} > e^{-\frac{\Delta\mathcal{H}}{k_B \cdot T}} \end{array} \right. \quad (2.7)$$

Durch das Metropolis-Kriterium wird sichergestellt, dass auch Konfigurationen, bei deren Bewertung $\Delta\mathcal{H} > 0$ ist, mit einer definierten Wahrscheinlichkeit akzeptiert werden. Während der Equilibrierung können dadurch kleinere lokale Energieminima im Konfigurationsraum durchlaufen werden und Gleichgewichtskonfigurationen erreicht werden, deren Auswahlwahrscheinlichkeiten P_i nach (2.4) einer kanonischen-Verteilung entsprechen.

Das Verhältnis zwischen der Anzahl der akzeptierten Moves und der Anzahl der durchgeführten Monte-Carlo-Moves MCM nennt man Akzeptanzrate acc .

2.2.2 Monte-Carlo-Simulation im großkanonischen Ensemble

Das großkanonische Ensemble μVT beschreibt offene Systeme. Das chemische Potential μ , das Volumen V und die Temperatur T werden konstant gehalten. Es können Moleküle und Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden. Im großkanonischen Ensemble stellt sich die Molekülanzahl N_m während der Simulation ein. Ist für ein solches System das Gleichgewicht erreicht sind Teilchenzahlschwankungen zwar vorhanden aber außerordentlich gering. Die große Mehrzahl der Systemkonfigurationen Γ des großkanonischen Ensembles besitzen die gleiche Molekülanzahl N_m [25].

Im großkanonischen Ensemble μVT können außer den Monte-Carlo-Moves der kanonischen Simulationen Moleküle eingefügt (*insert*) oder gelöscht (*delete*) werden. Die großkanonische Zustandssumme Ξ ist in

$$\Xi = \sum_{N_m} \sum_i e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B \cdot T}} e^{\frac{\mu N_m}{k_B \cdot T}} = \sum_{N_m} \mathcal{Z}(N_m) \cdot e^{\frac{\mu N_m}{k_B \cdot T}} \quad (2.8)$$

definiert. Eine einzelne Konfiguration Γ_i tritt im μVT Ensemble mit der Wahrscheinlichkeit P_i auf.

$$P_i = \frac{1}{\Xi} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i) - \mu N_{m,i}}{k_B \cdot T}} \quad (2.9)$$

Da hier die Molekülanzahl N_m nicht konstant ist, muss für die Wichtung der einzelnen Konfigurationen auch die Vertauschbarkeit zweier beliebiger Moleküle beachtet werden.

Im Modell liefert das Vertauschen zweier Moleküle keinen neuen Zustand. Werden jedoch in der Simulation zwei Moleküle gegeneinander ausgetauscht, entstehen für einen Zustand zwei Punkte im Konfigurationsraum. Zu jedem Zustand existieren somit mehrere Punkte im Konfigurationsraum. Da jeder Mikrozustand mit gleichem Gewicht in die Statistik eingehen soll, muss bei N_m gleichen Teilchen durch $N_m!$ dividiert werden. Diese sogenannte korrekte Boltzmann–Abzählung wirkt sich im NVT Ensemble nur durch einen konstanten Faktor aus und muss bei der Simulation nicht explizit betrachtet werden. Im μVT Ensemble müssen die Konfigurationen mit unterschiedlicher Anzahl an Molekülen gegeneinander gewichtet werden. Während der Simulation werden alle Monte–Carlo–Moves wie im kanonischen Ensemble NVT verwendet. Zusätzlich werden Moleküle eingefügt (*insert*) oder gelöscht (*delete*), wenn der Parameter W

$$W = \frac{\mu N_m}{k_B T} + \ln N_m! + \frac{\mathcal{H}_{(N_m)}}{k_B T} \quad (2.10)$$

durch den Move kleiner wird. Vergrößert sich W durch den Move, wird die neue Konfiguration angenommen, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit für den Move größer oder gleich der Zufallszahl \mathcal{X} wird. In den Ungleichungen (2.11) sind die Akzeptanzkriterien für das Hinzufügen (*insert*) und Löschen (*delete*) eines Moleküls aufgeführt [29].

$$\begin{aligned} \mathcal{X} &\leq \frac{1}{N_m+1} e^{\frac{\mu - (\mathcal{H}_{(N_m+1)} - \mathcal{H}_{(N_m)})}{k_B \cdot T}} & (\textit{insert}) \\ \mathcal{X} &\leq N_m e^{-\frac{\mu + (\mathcal{H}_{(N_m-1)} - \mathcal{H}_{(N_m)})}{k_B \cdot T}} & (\textit{delete}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Hier ist μ das chemische Potential. Der Ensemblemittelwert der Teilchenzahl $\langle N_m \rangle$ kann erst als Ergebnis der Simulation ermittelt werden, da sich die Molekülanzahl N_m während der Simulation ändern kann.

2.2.3 Durchführung der Simulationen

Zur Durchführung der Simulation wird das Programm **kmcs** von M. Wahab [30] angewendet. Zur Visualisierung der Simulationsdaten wird das Programm **Karview2** [9] verwendet. Die Daten aus der Simulation werden dann mit selbstentwickelten Programmen ausgewertet.

Der typische Ablauf einer Simulation ist im Folgenden dargestellt:

1. Start:
 - Einlesen der Parameter, zufälliges Erstellen einer Startkonfiguration Γ_1
2. Equilibrierung:
 - zufällige Manipulation der Moleküle unter Berücksichtigung der Energie für mindestens $15 \cdot 10^6 \text{ MCS}$
3. Produktion von Gleichgewichtskonfigurationen:
 - zufällige Manipulation der Moleküle unter Berücksichtigung der Energie für mindestens $10 \cdot 10^6 \text{ MCS}$

In einigen Fällen wurden über $200 \cdot 10^6 \text{ MCS}$ durchgeführt.

Mit den Daten aus Schritt 2. kann die Einstellung des Gleichgewichts überprüft werden. Die Werte der Hamilton-Funktion \mathcal{H} sollten zum Ende der Equilibrierungsphase gleichmäßig um einen Mittelwert streuen. Ist dies nicht der Fall, werden weitere Equilibrierungsschritte durchgeführt. Die Daten aus Schritt 3. werden zur Berechnung von Systemeigenschaften, wie zum Beispiel der Wärmekapazität C_V oder der Clustergrößenverteilung $P(N)$, genutzt.

3 Modellierung amphiphiler Moleküle

Um die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle beschreiben zu können, ist es sinnvoll eine vereinfachte Moleküldarstellung zu verwenden. Das Modell sollte geometrische Formen und Wechselwirkungen der Moleküle hinreichend gut beschreiben und dabei keinen zu großen Rechenaufwand fordern. Da die vorhandenen Rechenkapazitäten begrenzt sind, sollte ein günstiger, der Problemstellung angepasster Kompromiss zwischen Abstraktionsgrad und Genauigkeit der Moleküldarstellung gewählt werden.

Gleichgewichtseigenschaften einiger tausend Moleküle können bei atomarer Auflösung mit derzeitiger Rechentechnik in praktikabler Zeit nicht simuliert werden. Ein Molekülmodell, welches Flexibilität und geometrische Form auf der Grundlage größerer Molekülbereiche berücksichtigt, stellt eine praktikable Alternative zur atomaren Auflösung dar. Die Moleküle werden üblicherweise als Folge von effektiven Segmenten, welche mehrere Atome beschreiben, abgebildet. Diese Modelle werden als *coarse-grained-Modelle* bezeichnet. Ein solches Modell stellt das **Flory-Huggins-Modell** dar, bei dem Moleküle stark vereinfacht in einem Gitter abgebildet werden [31]. Entsprechende Gittermodelle wurden erstmals von Larson [32, 33], Harris und Rice [34] in Computersimulationen amphiphiler Moleküle verwendet und haben sich seitdem in weiteren Arbeiten bewährt [35, 36]. In einer solchen **Gitter-Simulation** belegt jedes dieser Segmente einen Gitterplatz im gewählten Gitter. Ein Molekül besetzt eine Folge benachbarter Gitterplätze. Da jeder Gitterplatz nur ein Segment repräsentieren kann, ergibt sich automatisch eine *excluded-volume-Wechselwirkung*. Das bedeutet, jedem Segment kann ein Volumen zugeordnet werden, welches nicht von anderen Segmenten durchdrungen werden kann. Ist ein Gitterplatz nicht mit einem Segment belegt, können diesem automatisch Lösungsmittelseigenschaften zugewiesen werden. Der Konfigurationsraum für Gittersimulationen wird durch diese Vereinfachungen stark eingeschränkt.

In **Bond-Fluctuation-Modellen** [37] wird für die Modellierung der Moleküle ebenfalls ein Gitter verwendet. Um neben den vom Gitter vorgegebenen Winkeln andere Bindungswinkel darzustellen, werden auch die Flächen- und Raumdiagonalen des Gitters als Bindungs- und Wechselwirkungslänge verwendet. Eine einheitliche Bindungslänge kann in diesem Modell jedoch nicht festgelegt werden. Die Bindungslänge fluktuiert z.B. zwischen dem 2- bis $\sqrt{10}$ -fachen der Gitterkonstante eines kubischen Gitters [38].

Modelle, die auf die Einführung eines Gitters verzichten, sind aufwendiger, werden aber den tatsächlichen Bedingungen besser gerecht. Simulationen mit diesen Simulationsbedingungen werden als **off-lattice-Simulation** bezeichnet. In *off-lattice-*

Simulationen werden die Moleküle häufig auch vereinfacht als Folge von effektiven Segmenten* dargestellt, ihre Positionen sind jedoch nicht mehr auf bestimmte Gitterpositionen festgelegt. Der Wegfall des Gitters mit seinen geometrischen Einschränkungen erlaubt im Rahmen des Modells eine adäquate Beschreibung der Aggregatstrukturen. So können zum Beispiel alle Bindungswinkel, die nicht durch excluded-volume-Wechselwirkungen verboten sind, realisiert werden. Es sind alle Arten von Segmentpackungen möglich, ohne die Bindungslänge zu verändern. Mit dieser Verbesserung der Beschreibung wächst der Konfigurationsraum des Systems, was einen viel höheren Rechenaufwand bedeutet. Zusätzlich kann das Lösungsmittel in off-lattice-Simulationen nicht mehr so einfach wie in Gittersimulationen dargestellt werden, da sich auch das Lösungsmittel nicht auf den Positionen eines Gitters befindet. Um die Wechselwirkung der hydrophoben Molekülteile mit dem Wasser zu beschreiben, kann ein implizites Lösungsmittelmodell verwendet werden.

3.1 Verwendetes Modell

Im verwendeten Modell dieser Arbeit handelt es sich um ein off-lattice-Modell, in dem die Moleküle als eine Folge von gleich großen effektiven Segmenten repräsentiert werden. Ein Molekül kann dabei aus verschiedenen Segment-Typen bestehen.

Zur Repräsentation von linearen Kettenmolekülen geht man in diesem Modell von gestreckten Molekülen in der all-trans-Konfiguration aus, wie in **Abb. 3.1** am Beispiel des Natriumsalzes der Nonansäure dargestellt ist. Nun werden die Atome des Moleküls zu effektiven oder Kuhnschen Segmenten zusammengefasst. Der Durchmesser σ eines effektiven Segmentes ergibt sich aus der Länge, ab der sich die Molekülkette wie eine Kette aus frei beweglichen effektiven Segmenten beschreiben lässt. Dieser Vereinfachungsprozess wird als coarse-graining bezeichnet [39, 40].

Abb. 3.1 zeigt das coarse-graining für ein Modell, bei dem jeweils vier CH_2 -Gruppen der Kohlenwasserstoffkette zu einem effektiven Segment zusammengefasst werden. Segmente, die polare Atomgruppen repräsentieren, werden zu einer Kopfgruppe zusammengefasst [40]. Somit werden Kopfsegmente *HEAD* und Kettensegmente *SEG* voneinander unterschieden. Die Segmente werden als harte Kugeln durch x , y und z -Koordinaten des Kugelmittelpunktes im Raum und einem Kugelradius r_h beschrieben. Dreisegmentige Moleküle stellen die kleinste flexible Spezies amphiphiler Moleküle innerhalb des gewählten Modells dar. Die hier verwendeten Modellmoleküle bestehen aus einem Kopfsegment *HEAD*, welches mit einem hydrophoben Schwanz aus zwei Kettensegmenten *SEG* verknüpft ist. Unmittelbar benachbarte

* Ein effektives Segment repräsentiert mehrere Atome und wird als Kugel dargestellt.

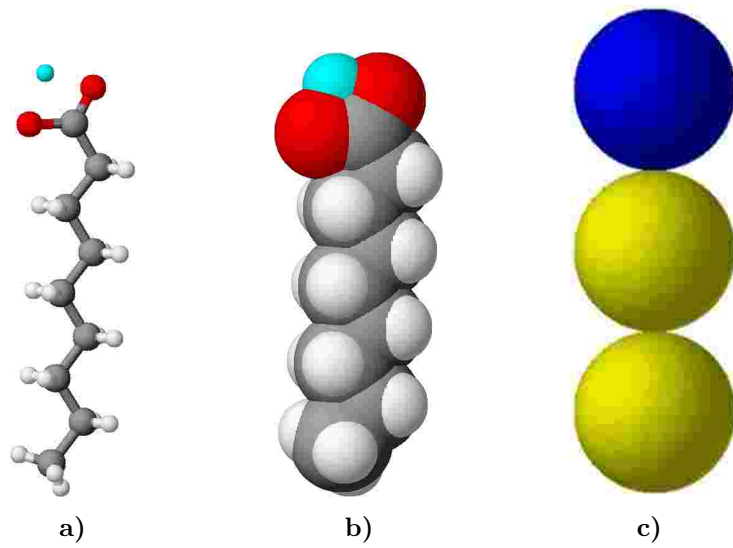


Abbildung 3.1: Coarse-graining am Beispiel des Natriumsalzes der Nonansäure
a) Kugel-Stab-Modell; Kohlenstoff (grau), Sauerstoff (rot), Wasserstoff (weiß), Natrium (hellblau)
b) Kalottenmodell;
c) *Coarse-grained* Modell; hydrophobe Segmente SEG (gelb), hydrophile Segmente HEAD (blau)

Segmente eines Modellmoleküls berühren sich in einem Punkt. Alle Segmente in der Simulationsbox stellen harte Kugeln dar, das heißt sie können sich nicht gegenseitig durchdringen. Um die Hartkugelwechselwirkung zu implementieren, werden alle Konfigurationen, bei denen sich zwei Segmente überschneiden, während der Simulation sofort abgelehnt. Dies geschieht durch eine unendlich hohe Potentialbarriere ($\varepsilon_h = \infty$).

Die maximale Länge l_c (in nm) einer all-trans-orientierten Kohlenwasserstoffkette kann durch

$$l_c = 0.15 + 0.127 \cdot n_c \quad (3.1)$$

berechnet werden [11], wobei n_c die Zahl der Kohlenstoffatome in der Kette angibt. Wird die Länge einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (0.154 nm) auf die Längsachse des Gesamtmoleküls projiziert, ergibt sich der Wert 0.127 nm. Der Methylgruppe am Ende der Kohlenwasserstoffkette kann dabei eine um 0.15 nm größere Länge zugeschrieben werden. Eine Kette, die vier Kohlenstoffatome enthält, ist in gestreckter Konformation zwischen 0.65 nm am Kettenende und 0.508 nm im Inneren der Kette lang. Das Volumen einer solchen Kette V_c (in nm³) kann durch

$$V_c = 0.027 \cdot (n_c + n_{Me}) \quad (3.2)$$

bestimmt werden [11]. Hier wird das Volumen der endständigen Methylgruppe als doppelt so groß wie das der CH₂-Gruppen angenommen.

Als Längeneinheit für das Modell wurde

$$\sigma = 0.583 \text{ nm} \quad (3.3)$$

gewählt. Es werden jeweils vier CH_2 -Gruppen der Kohlenwasserstoffkette zu einem effektiven Segment zusammengefasst. Mit dieser Festlegung können nun, in **Tab 3.1**, einige Größen des Modells mit realen Molekülparametern verglichen werden.

Tabelle 3.1: Vergleich der Modellgrößen mit realen Molekülparametern

coarse-grained Modell		Molekülparameter	
Kettenlänge des coarse-grained Modells	$l_c = 2 \cdot 0.583 \text{ nm}$ $l_c = 1.166 \text{ nm}$	Maximale Länge einer C_8H_{17} -Kette	$l_c = 1.166 \text{ nm}$ nach (3.1) [11]
Platzbedarf eines <i>HEAD</i> -Segmentes mit dem Radius $r_h = 0.5 \sigma$	$a_o = 0.267 \text{ nm}^2$	Platzbedarf einer Kopfgruppe	$a_o = 0.3 \dots 0.7 \text{ nm}^2$ [10]
Kettenvolumen des coarse-grained Modells	$V = 2 \cdot 0.104 \text{ nm}^3$ $V = 0.208 \text{ nm}^3$	Volumen einer C_8H_{17} -Kette	$V = 0.243 \text{ nm}^3$ nach (3.2) [11]

Der Segmentdurchmesser wird auf der Grundlage der Länge des hydrophoben Molekülteils festgelegt, darum wird sein Volumen zu klein abgebildet. Allerdings handelt es sich bei den Kugeldurchmessern um Hartkugeldurchmesser, die kleiner als die mittleren Abstände zwischen den Segmenten innerhalb einer kondensierten Phase sind. Da alle Segmente den gleichen Durchmesser haben, wird auch der Platzbedarf der Kopfgruppe zu klein wiedergegeben.

Der Verbindungsvektor zwischen zwei Segmentmittelpunkten eines Moleküls hat die Länge $l_b = r_{h,seg1} + r_{h,seg2}$ oder für gleich große Segmente $l_b = 2r_h$. Der Winkel zwischen zwei unmittelbar benachbarten Bindungsvektoren kann zwischen 60° und 180° betragen.

Das Simulationsvolumen wird im Modell durch eine Simulationsbox mit den Kantenlängen $L_x \times L_y \times L_z$ beschrieben. In x -, y - und z -Richtung werden periodische Randbedingungen definiert. Segmente, die aus der Simulationsbox hinauswandern, für die z.B. $x > L_x$ gilt, erscheinen auf der gegenüberliegenden Seite der Box an der Stelle $x - L_x$. Analog werden Koordinaten $x < 0$ in $x + L_x$ umgewandelt.

Die Hamilton Funktion \mathcal{H} des Systems ergibt sich als Summe aller Wechselwirkungsbeiträge im System:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{intra} + \mathcal{H}_{inter} + \mathcal{H}_{solv} \quad . \quad (3.4)$$

\mathcal{H}_{intra} ist die Summe der Wechselwirkungen innerhalb eines Moleküls, \mathcal{H}_{inter} beschreibt die Wechselwirkung zwischen jeweils zwei effektiven Segmenten unterschiedlicher Moleküle und \mathcal{H}_{solv} die Summe der Wechselwirkungen der Segmente mit dem Lösungsmittel.

Die Gesamtenergie des Systems E erhält man als Mittelwert von \mathcal{H} aus der Summierung über alle möglichen Konfigurationen Γ des Konfigurationsraumes (3.5).

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\sum_{\Gamma} \exp(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T}) \cdot \mathcal{H}(\Gamma)}{\sum_{\Gamma} \exp(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T})} \quad (3.5)$$

Da in der Simulation alle Energien E nur im Verhältnis zur thermischen Energie $k_B T$ von Bedeutung sind, werden dimensionslose Energieparameter $\varepsilon = E/k_B T_0$ und reduzierte Temperaturen $T^* = T/T_0$ verwendet, wobei T_0 eine Referenztemperatur ist.

Intermolekulare Wechselwirkungen \mathcal{H}_{inter}

Zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Segmenttypen ξ unterschiedlicher Moleküle werden Paarwechselwirkungen verwendet. Es treten nur Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Segmenten i, j auf. Diese Paarwechselwirkungen können nun über abstandsabhängige Wechselwirkungspotentiale $\varepsilon(\xi_i, \xi_j, d_{i,j})$ definiert werden, wobei $d_{i,j}$ der Abstand zwischen den beiden Segmentmittelpunkten ist. ξ gibt die Art der Segmente i und j an, ξ_i kann also *HEAD*, *SEG* oder die Bezeichnung eines anderen effektiven Segmentes sein. Als einfachste Potentialfunktion wird für die Segment–Segment–Wechselwirkungen eine Square–Well–Wechselwirkung gewählt. Bei Square–Well–Wechselwirkungen werden verschiedenen Bereichen des Abstandes $d_{i,j}$ jeweils konstante Potentialparameter ε zugewiesen.

Für die Square–Well–Wechselwirkung gleich großer harter Kugeln gilt: Die Reichweite der Square–Well–Wechselwirkung r_s setzt sich aus dem Radius der harten Kugeln und der Reichweite der Wechselwirkung d_s zusammen (**Abb. 3.2** und (3.6)).

$$r_s = 2 \cdot r_h + d_s \quad (3.6)$$

$$\mathcal{H}_{inter} = \sum_{i=1}^{(3 \cdot N_m + N_o)} \sum_{j>i}^{(3 \cdot N_m + N_o)} \varepsilon_{inter} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_{inter} = \begin{cases} \infty & \text{für } d_{i,j} \leq 2r_h \\ \varepsilon_s(\xi_i, \xi_j) & \text{für } 2r_h < d_{i,j} \leq r_s \\ 0 & \text{für } r_s < d_{i,j} \end{cases}$$

N_m ist hierbei die Anzahl der Moleküle im System, da jedes Molekül drei Segmente hat, befinden sich $3 \cdot N_m$ Molekülsegmente in der Simulationsbox. Feststoffoberflächen werden in der Simulation durch N_o Oberflächensegmente repräsentiert. Es werden nur Segmente unterschiedlicher Moleküle betrachtet.

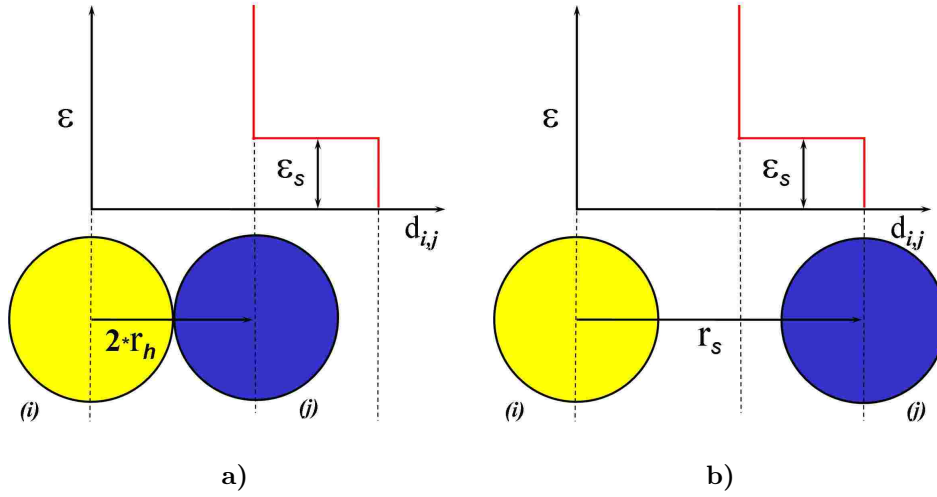


Abbildung 3.2: Modell der repulsiven Square-Well-Wechselwirkungsparameter $\varepsilon_{i,j}$ als Funktion des Abstandes der Segmentmittelpunkte $d_{i,j}$.

- a) Minimalabstand des Square-Well-Potentials $r_h = 0.50 \sigma$ $d_{i,j} = 1.01 \sigma$
b) Maximalabstand des Square-Well-Potentials $r_s = 1.73 \sigma$ $d_{i,j} = 1.72 \sigma$

Intramolekulare Wechselwirkungen \mathcal{H}_{intra}

Unmittelbar benachbarte Segmente innerhalb eines Moleküls haben, da ihr Abstand konstant ist, einen konstanten Wechselwirkungsbetrag.

Somit genügt es, in einem dreisegmentigen Molekül nur die Wechselwirkung zwischen dem Kopf- und dem zweiten Kettensegment zu bestimmen.

$$\mathcal{H}_{intra} = \sum_{i=1}^{N_m} \varepsilon_{intra} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_{intra} = \begin{cases} \infty & \text{für } d_{i,j} \leq 2r_h \\ \varepsilon_s(HEAD_1, SEG_3) & \text{für } 2r_h < d_{i,j} \leq r_s \\ 0 & \text{für } r_s < d_{i,j} \end{cases}$$

Da sich die Koordinaten der Oberflächensegmente im Laufe der Simulation nicht ändern, wird auch zwischen ihnen keine Wechselwirkung implementiert.

Wechselwirkungen der Segmente mit dem Lösungsmittel \mathcal{H}_{solv}

Um die Wechselwirkung der hydrophoben Segmente mit dem Lösungsmittel zu beschreiben, wird ein implizites Lösungsmittelmodell angewendet. Zur Verdeutlichung ist in **Abb. 3.3** ein zweidimensionales Analogon der Modellwechselwirkung eines Segmentes mit dem Lösungsmittel dargestellt.

Es wird davon ausgegangen, dass ein beliebiges Segment immer von einer kompakten virtuellen Lösungsmittelhülle mit dem Radius (r_L) umgeben ist.

Im Folgenden hat r_L immer die Länge der Square-Well-Wechselwirkung zwischen hydrophilen und hydrophoben Segmenten. Die Lösungsmittelhülle wird als Kugelschale mit dem Innenradius $2r_h$ und dem Außenradius r_L definiert. Analog zu den Square-Well-Wechselwirkungen stellt hier der Innenradius $2r_h$ den Kontakt zweier harter Kugeln dar. Die maximale Anzahl k_{max} der effektiven Segmente in einer solchen Lösungsmittelhülle lässt sich abschätzen [$k_{max} = f(r_L)$]. Ist ein effektives Segment vollständig von anderen effektiven Segmenten umgeben, hat es im Modell keine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (**Abb. 3.3 a**). Segmente, die nur von k Segmenten umgeben sind, weisen demnach $(k_{max} - k)$ virtuelle Lösungsmittelkontakte auf. Ein solcher virtueller Lösungsmittelkontakt entspricht einer Wechselwirkung von $\varepsilon_L(\xi_i)$ des effektiven Segmentes mit dem Lösungsmittel. Damit ist die Wechselwirkungsenergie eines vollständig von Lösungsmittel umgebenen Segmentes ξ_i mit $k_{max} \cdot \varepsilon_L(\xi_i)$ definiert (**Abb. 3.3 b**).

Der Grenzzustand „hydrophobes Segment in hydrophober Umgebung“ stellt den energetischen Nullpunkt des Modells dar.

$$\mathcal{H}_L = \sum_{i=1}^{3 \cdot N_m + N_o} [k_{max} - \sum_{j \neq i}^{3 \cdot N_m + N_o} \Delta_{i,j}] \cdot \varepsilon_L(\xi_i) \quad (3.9)$$

$$\Delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{für } 2r_h < d_{i,j} \leq r_L \\ 0 & \text{für } r_L < d_{i,j} \end{cases}$$

Kommt nun ein Segment i mit seinem Mittelpunkt in den Bereich der Lösungsmittelhülle eines Segmentes j , so entfernt es damit ein virtuelles Lösungsmitteläquivalent aus der Hülle von j (**Abb. 3.3 c**), aber auch aus seiner eigenen Lösungsmittelhülle.

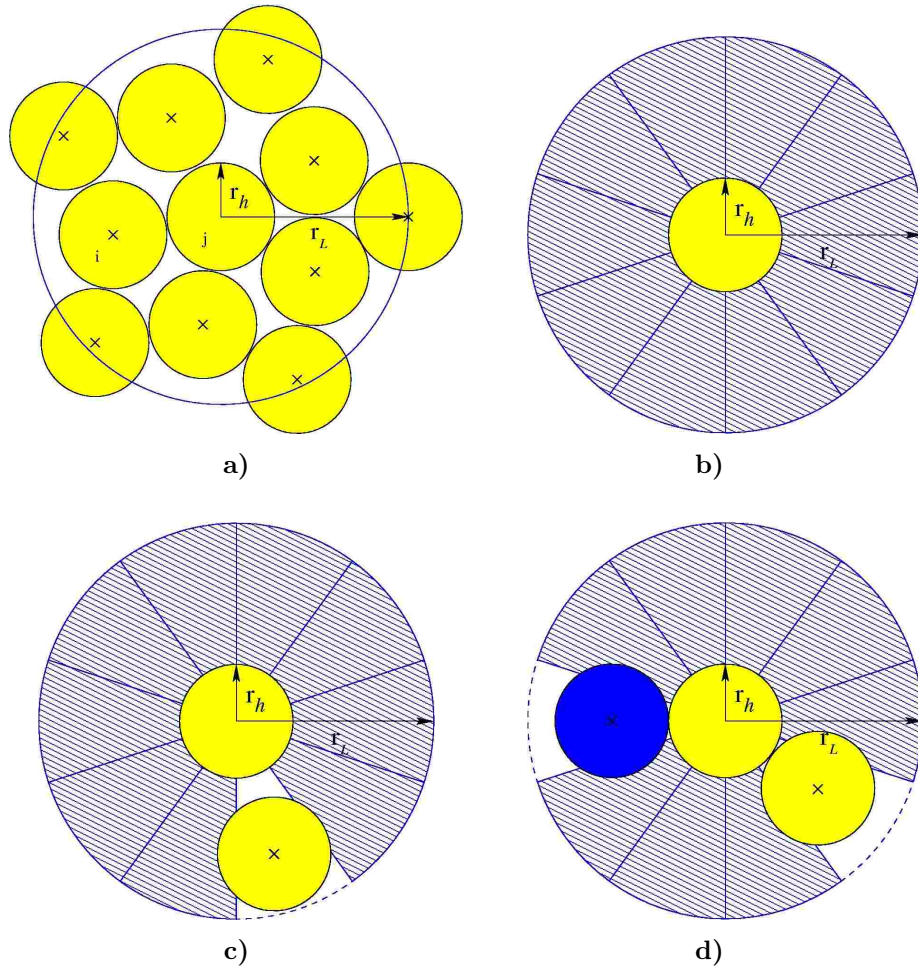


Abbildung 3.3: 2D-Analogon der Modellwechselwirkung eines Segmentes mit dem Lösungsmittel. Effektive Segmente werden als Kreisscheiben mit $r_h = 0.5 \sigma$ und $r_L = 1.73 \sigma$ dargestellt.

- a) Hydrophobe Kreisscheibe in hydrophober Umgebung mit $k_{max} = 10$ nächsten Nachbarn.
- b) Der Lösungsmittelhülle einer Kreisscheibe werden $k_{max} = 10$ Lösungsmittelkontakte zugeordnet.
- c) Kreisscheibe mit einem hydrophoben nächsten Nachbarn (9 virtuelle Lösungsmittelkontakte)
- d) Lösungsmittelhülle des zweiten Segmentes eines 2D-Moleküls

Auswahl der Wechselwirkungspotentiale

Wechselwirkungspotentiale und Temperatur werden in denselben reduzierten Einheiten angegeben, so dass der Quotient ε/T^* als dimensionslose Größe resultiert [10]. Die reduzierte Temperatur T^* dient der Skalierung der Wechselwirkungsenergien. Eine Umrechnung in reale Temperatur ist zwar möglich, wenn man als Bezugspunkt $T = 293\text{ K}$ festlegt, man erhält jedoch einen relativ großen Temperaturbereich von $T = 293\text{ K}$ ($T^* = 1.0$) bis $T = 381\text{ K}$ ($T^* = 1.3$). Ursache dafür ist die Annahme, dass die eingeführten effektiven Wechselwirkungsenergien unabhängig von der Temperatur sind. Dies ist jedoch in realen Systemen über große Temperaturbereiche (88 K) meist nicht der Fall. Für einen Vergleich mit realen Systemen muss also der Quotient ε/T^* betrachtet werden.

Der Betrag der Wechselwirkungsenergie nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Löslichkeit der Moleküle nimmt deshalb mit Temperaturzunahme zu. Die Tensidmodelle entsprechen im temperaturabhängigen Löslichkeitsverhalten ionischen Tensiden.

Nun können zur Beschreibung der Wechselwirkung relative Wechselwirkungspotentiale für die Square-Well-Wechselwirkung ε_s und die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ε_L abgeleitet werden. Den Bezugspunkt soll dabei die hydrophobe Wechselwirkung $\varepsilon_L(SEG)$ der Kettensegmente mit dem Lösungsmittel (Wasser) darstellen. Für alle Simulationen werden die Wechselwirkungsreichweiten für die Square-Well- und die Lösungsmittel-Wechselwirkung gleichgesetzt

$$r_L = r_s \quad . \quad (3.10)$$

Da sich im Modell die Kopf-Segmente wie das Lösungsmittel verhalten sollen, wird deren Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel gleich Null gesetzt. Die Wechselwirkung eines Kopfsegmentes mit einem Kettensegment muss dann so groß wie die hydrophobe Wechselwirkung eines Kettensegmentes mit dem Lösungsmittel sein. Um mit den Ergebnissen von Gittersimulationen [32] vergleichen zu können, ist es zweckmäßig, im Rahmen des Modells möglichst ähnliche Parameter zu wählen. Da im kubischen Gitter die Raumdiagonale mit $r = \sqrt{3}\sigma \approx 1.73\sigma$ als längste Wechselwirkung verwendet wurde, wird auch in den off-lattice Simulationen diese Wechselwirkungsreichweite $r_L = r_s = 1.73\sigma$ verstärkt benutzt. Die in Gittersimulationen verwendete hydrophobe Wechselwirkung stellt mit $\varepsilon = +1$ auch hier den Bezugspunkt für die off-lattice Parameter dar. Die den Gittersimulationen äquivalenten Parameter werden in **Tab. 3.2** gezeigt. Wird mit diesem Parametersatz ein in Wechselwirkung stehendes Paar hydrophober Segmente voneinander getrennt, wird in jeder der beiden Lösungsmittelhüllen ein weiteres Lösungsmitteläquivalent be-

Tabelle 3.2: Von Gittersimulationen abgeleiteter Parametersatz für off-lattice Simulationen

Segmente der Paarwechselwirkung		Wechselwirkungsradius	Potentialparameter
<i>SEG</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ $r_s = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_s = 0.5$
<i>SEG</i>	Lösungsmittel	$r_L = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_L = 0.5$
<i>HEAD</i>	Lösungsmittel	$r_L = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_L = 0$
<i>SEG</i>	<i>SEG</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ —	—
<i>HEAD</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ —	—

rechnet, woraus eine hydrophobe Wechselwirkung von $\varepsilon = 2 \cdot \varepsilon_L = 1$ resultiert.

Einem einzelnen gestreckten Modellmolekül mit einem Kopf und zwei Kettensegmenten wird hier bei unendlicher Verdünnung eine Energie von

$$\mathcal{H}_{\infty V} = [(k_{max} - 2) + (k_{max} - 1)] \cdot \varepsilon_L = (24 + 25) * 0.5 = 24.5 \quad (3.11)$$

zugeordnet. Dabei werden ausschließlich die Wechselwirkungen der Kettensegmente mit dem Lösungsmittel betrachtet, da unmittelbar benachbarte Segmente keine Square-Well-Wechselwirkung miteinander haben und im gestreckten Molekül der Abstand $(HEAD_1, SEG_3) > r_s$ ist.

Alternative Darstellung des Wechselwirkungsschemas

Da in den Metropolis-Algorithmus nicht die Systemenergie sondern die Energiedifferenzen zwischen den Konfigurationen eingehen, kann der Nullpunkt der Systemenergie beliebig gewählt werden. Es handelt sich um das gleiche Modell, wenn für alle Manipulationen die Energiedifferenzen in beiden Schreibweisen gleich sind.

Eine Schreibweise mit einer *SEG-SEG*-Anziehung von $\varepsilon_s(\text{SEG}, \text{SEG}) = -1$ und ohne implizites Lösungsmittel (**Tab. 3.3**) ist einer Darstellung mit den repulsiven Wechselwirkungsparametern $\varepsilon_L = \varepsilon_s(\text{SEG}, \text{HEAD}) = 0.5$ äquivalent.

Tabelle 3.3: Alternative Darstellung der Wechselwirkungen ohne implizites Lösungsmittel

Segmente der Paarwechselwirkung		Wechselwirkungsradius	Potentialparameter
<i>SEG</i>	<i>SEG</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad r_s = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_s = -1.0$
<i>SEG</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad \text{—}$	—
<i>HEAD</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad \text{—}$	—

Bei dieser Betrachtung werden jeweils zwei Segmente aus der Lösung bis auf Wechselwirkungsreichweite angenähert und die Energiebilanz für den Vorgang berechnet (**Tab. 3.4**). Dabei wird angenommen, dass $\varepsilon_L = \varepsilon_s(\text{SEG}, \text{HEAD}) = 0.5$ und in der alternativen Darstellung $\varepsilon_s(\text{SEG}, \text{SEG}) = -1$ ist.

Tabelle 3.4: Vergleich zweier alternativer Schreibweisen des Modells

Segmente der Paarwechselwirkung		Alternative mit implizitem Lösungsmittel ($\varepsilon_L = \varepsilon_s = 0.5$)		
		$d_{i,j} > r_s$	$2r_h < d_{i,j} < r_s$	Bilanz
<i>SEG</i>	<i>HEAD</i>	$k_{max} \cdot \varepsilon_L$	$(k_{max} - 1) \cdot \varepsilon_L + \varepsilon_s(\text{SEG}, \text{HEAD})$	± 0
<i>SEG</i>	<i>SEG</i>	$2(k_{max} \cdot \varepsilon_L)$	$2(k_{max} - 1) \cdot \varepsilon_L$	-1
<i>HEAD</i>	<i>HEAD</i>	± 0	± 0	± 0
Segmente der Paarwechselwirkung		Alternative ohne implizites Lösungsmittel ($\varepsilon_s = -1$)		
		$d_{i,j} > r_s$	$2r_h < d_{i,j} < r_s$	Bilanz
<i>SEG</i>	<i>HEAD</i>	± 0	± 0	± 0
<i>SEG</i>	<i>SEG</i>	± 0	$\varepsilon_s(\text{SEG}, \text{SEG})$	-1
<i>HEAD</i>	<i>HEAD</i>	± 0	± 0	± 0

4 Phasendiagramm und Strukturen von Lösungen dreisegmentiger Amphiphile

4.1 Phasendiagramm

Dreisegmentige Moleküle stellen die kleinste flexible Spezies innerhalb des gewählten Modells dar. Die hier verwendeten Molekülmodelle bestehen aus einem Kopfsegment *HEAD*, welches mit zwei Kettensegmenten *SEG* verbunden ist. Die Wechselwirkung zwischen den Segmenten werden durch Square-Well-Wechselwirkungen dargestellt (Abschnitt 3.1). Um einen Überblick über das Aggregationsverhalten der Tensidmodelle in der Lösung zu gewinnen, wurden Simulationen mit verschiedenen Parametern durchgeführt. Zur Simulation wurde das kanonische Ensemble gewählt. Dabei wurden die Reichweite r_s und der Betrag der hydrophoben Wechselwirkung ε_s , bei konstanter Temperatur $T^* = 1.00$ und gleicher Molekülanzahl N_m , verändert. Die Simulationen wurden in einer kubischen Simulationsbox mit den Kantenlängen $L_x = L_y = L_z = 48\sigma = 27.98\text{ nm}$, die mit $N_m = 2000$ Molekülen gefüllt war, durchgeführt. Dabei stellt die vorgegebene Teilchenzahl einen Kompromiss zwischen möglichst hoher Molekülanzahl und der benötigten Rechenzeit dar.

Um ein Phasendiagramm der Tensidmodelle zu erstellen, wurden für verschiedene Parameter des Modells (r_s und ε_s) Simulationen durchgeführt und nach den entstehenden Strukturen eingeteilt.

Die Wechselwirkungsreichweite r_s wurde in den Grenzen $1.1 \leq r_s \leq 1.99\sigma$ gewählt. Mit $r_s = 1.1\sigma$ wurde eine sehr kurze Wechselwirkungsreichweite als Untergrenze für die Variation gewählt. Hier tritt erst bei relativ hohen Wechselwirkungsenergien ε_s eine Assoziation der Modellmoleküle auf. Da nur Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn betrachtet werden sollen, ergibt sich als Obergrenze des betrachteten Bereiches $r_s < 2.00\sigma$. Würde r_s größer gewählt werden, könnten Wechselwirkungen zwischen zwei Segmenten, auf deren Verbindungsachse sich der Mittelpunkt eines weiteren Segmentes befindet, auftreten. Wechselwirkungsreichweiten $r_s \geq 2.00\sigma$ stellen nicht mehr nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn dar. Dieser Sachverhalt entspräche einer Wechselwirkung mit den nächsten und übernächsten Nachbarn.

Der Betrag der Wechselwirkung wurde zwischen $0 \leq \varepsilon_s \leq 2.0$ so gewählt, dass für kleine Werte von ε_s keine Aggregation auftrat. Wird ε_s zu groß gewählt, wird das Gleichgewicht in der vorgegebenen Simulationszeit von $10 \cdot 10^6\text{ MCS}$ nicht erreicht. Das ist der Fall, wenn durch die zu hohe Wechselwirkungsenergie die Akzeptanzrate acc so klein wurde ($acc < 10^{-9}$), dass nicht genügend unterschiedliche Zustände erzeugt werden konnten. Diese Simulationen konvergieren nur sehr langsam gegen

die kanonische Gesamtheit, weil durch den Metropolis–Algorithmus keine oder nur sehr wenige Manipulationen am System angenommen werden.

Nach Erreichen des Gleichgewichts wurden weitere $5 \cdot 10^6$ MCS berechnet. Die Zuordnung der Aggregatstruktur wurde durch Betrachten einiger Konfigurationen und Auswerten der Clustergrößenverteilung durchgeführt. Wird eine monoton stark fallende Clustergrößenverteilung (A.1.4) wie in **Abb. 4.1 a** erhalten, handelt es sich um Simulationen in denen keine Micellen auftreten. Liegen in der Clustergrößenverteilung neben dem monotonen Sinken der Wahrscheinlichkeit kleinerer Aggregate einzelne ausgeprägte Maxima vor, deutet dies auf die Bildung von Micellen hin. **Abb. 4.1 b** zeigt eine typische Clustergrößenverteilung für einen solchen Parametersatz.

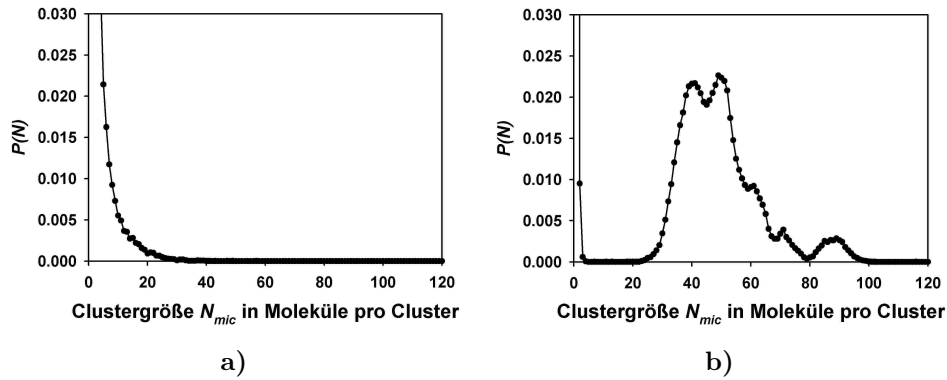


Abbildung 4.1: Typische Clustergrößenverteilungen für verschiedene Parametersätze bei $T^* = 1.0$.

a) Keine großen Assoziate	$r_s = 1.42 \sigma$	$\varepsilon_s = 0.50$
b) Micellen	$r_s = 1.10 \sigma$	$\varepsilon_s = 1.55$

Treten auch größere Aggregate in der Clustergrößenverteilung auf, so liegen große Aggregate in Form eines Netzwerkes aus Wurmmicellen oder Schichtstrukturen (Bischoitmembranen) im System vor. Diese beiden Alternativen konnten durch Betrachten einiger Schnappschüsse unterschieden werden. Nach der Zuordnung der Strukturen zu den Parametersätzen konnte ein Phasendiagramm erstellt werden.

Ein ähnlicher Zusammenhang der Phasenstruktur mit den Potentialparametern wurde für coarse-grained Modelle von Deserno *et al.* mit Moleküldynamiksimulationen gefunden [41, 42]. Dokholyan *et al.* [43] benutzten ebenfalls MD–Simulationen, um ein Phasendiagramm eines Tensidmodells mit Square–Well–Wechselwirkungen, welches dem von Deserno *et al.* ähnelt, zu erstellen. Auch Dichtefunktionalmethoden wurden verwendet, um Aussagen über das Phasenverhalten amphiphiler Blockcopolymere zu erhalten [44, 45]. Tsonchev *et al.* [46] erstellten mittels Monte–Carlo– und Moleküldynamik–Simulation ein Phasendiagramm für ein Modellamphiphil mit

konischer Geometrie, ähnlich dem Modell von Glotzer *et al.* [47], welches abhängig vom pH-Wert und dem Salzgehalt der Lösung unterschiedliche Phasen bildet.

Abb. 4.2 zeigt das Phasendiagramm für das vorliegende Tensidmodell [48]. Die reduzierte Temperatur ($T^* = 1.0$) und die Molekülanzahl ($N_m = 2000$) wurden konstant gehalten. Die beiden Modellparameter Wechselwirkungsreichweite r_s und der Energieparameter der Square-Well-Wechselwirkung ε_s wurden variiert.

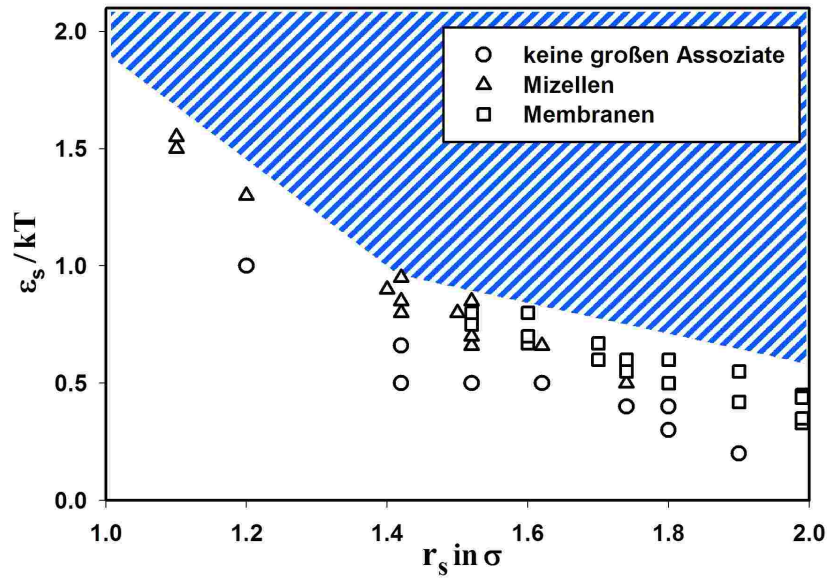


Abbildung 4.2: Das Phasendiagramm dreisegmentiger Amphiphile. Im blau schraffierten Bereich wurde das Gleichgewicht nach $10 \cdot 10^6$ MCS nicht erreicht.

Das Verhalten der Tensidmodelle lässt sich hierbei wie folgt zusammenfassen:

Unterhalb eines von r_s abhängigen Grenzwert von ε_s treten bei der gewählten Temperatur nur zufällige, nicht stabile Cluster auf. Ein Großteil der Moleküle liegt gleichmäßig im Raum verteilt vor und weist keine Wechselwirkungen mit anderen Molekülen auf. Mit steigender Wechselwirkungsenergie ε_s schließt sich ein Bereich im Parameterraum an, in dem größere Aggregate entstehen. Als Kriterium für das Auftreten strukturierter Aggregate wurde der nichtmonotone Verlauf der Clustergrößenverteilung gewählt. Für kleine Werte von r_s werden Kugel- und Wurmmicellen gefunden. Bei $r_s > 1.5\sigma$ bilden sich eher Bischichten oder Bischichtfragmente, die über Wurmmicellen miteinander verbunden sind. Die gefundenen Bischichten weisen bei größeren Wechselwirkungsreichweiten auch stärkere Krümmungen auf. Bei $r_s = 1.99\sigma$ und $\varepsilon_s = 0.35$ bildete sich spontan ein Vesikel, das unter den gegebenen Bedingungen über mehrere 10^7 MCS bestehen bleibt. Die Systemenergie weist hier ein lokales Minimum auf, da die energetisch ungünstigen Ränder der Bi-

schicht durch die Vesikelbildung verschwinden. Bei der gegebenen Boxgröße und Molekülanzahl repräsentiert das Vesikel jedoch einen metastabilen Zustand, weil eine die Simulationsbox in zwei Dimensionen durchspannende Bilschicht ebenfalls keinen gegen Wasser exponierten Rand und kleinere lokale Krümmungen aufweist. Eine erneute Simulation mit den gleichen Parametern lieferte eine gekrümmte Bilschicht mit einer niedrigeren Systemenergie E . In **Abb. 4.3** sind einige der dabei entstandenen Strukturen dargestellt.

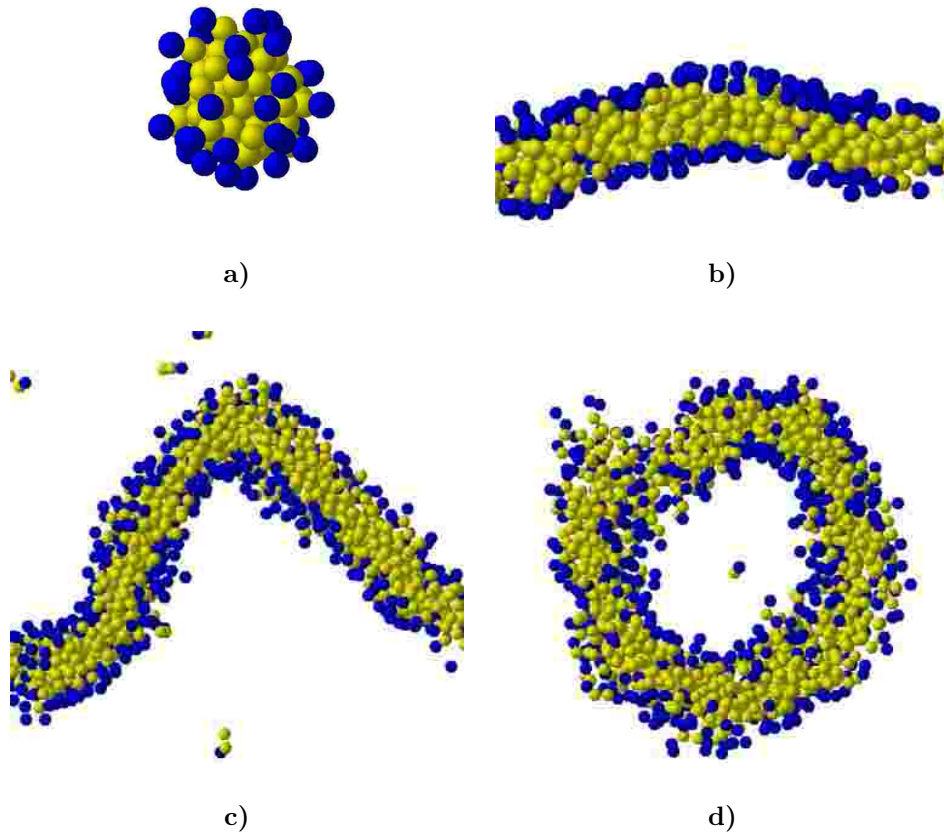


Abbildung 4.3: Darstellung typischer Aggregatstrukturen bei unterschiedlichen Parametersätzen.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| a) Micelle aus 40 Molekülen bei | $r_s = 1.10 \sigma$ und $\varepsilon_s = 1.55$ |
| b) Querschnitt einer Bilschicht bei | $r_s = 1.70 \sigma$ und $\varepsilon_s = 0.67$ |
| c) Querschnitt einer Bilschicht bei | $r_s = 1.90 \sigma$ und $\varepsilon_s = 0.42$ |
| d) Querschnitt eines Vesikels bei | $r_s = 1.99 \sigma$ und $\varepsilon_s = 0.35$ |

4.2 Micellen

Bei kurzen Reichweiten der Wechselwirkung r_s treten, ab einer bestimmten Höhe der Wechselwirkungsenergie ε_s Micellen auf. Die Tensidmoleküle bilden durch Selbstaggregation Micellen, indem sich die Kohlenwasserstoffketten ins Innere des Aggregates und die polaren Kopfgruppen zur Lösung hin orientieren [11].

Um das Verhalten der Tensidmodelle dahingehend zu untersuchen, wurden weitere Simulationen mit den Parametern $r_s = 1.10\sigma$, $\varepsilon_s = 1.55$ und $T^* = 1.0$ durchgeführt. Dabei wurde die Molekülanzahl variiert, um die CMC dieser Tensidmodelle zu ermitteln. Die Simulationen wurden in einer Simulationsbox der Kantenlänge $L_x = L_y = L_z = L = 48\sigma$ durchgeführt. Bei $N_m = 100$ bildeten sich keine strukturierten Aggregate, hingegen wurden bei Simulationen mit $N_m = 101$ Kugelmicellen mit einer mittleren Micellgröße von $N_{mic} = 35$ erhalten. Damit konnte die CMC für dieses System ermittelt werden. Sie liegt bei einer Volumenkonzentration zwischen $\phi = 2.713 \cdot 10^{-3} \text{ seg}/\sigma^3$ und $\phi = 2.740 \cdot 10^{-3} \text{ seg}/\sigma^3$.

Um die Größe, Form und Verteilung der Micellen für diese Tensidmodelle zu untersuchen, wurde eine Simulation mit relativ hoher Konzentration durchgeführt. Die verwendete Molekülanzahl von $N_m = 2000$ entspricht dem Zwanzigfachen der CMC. Eine Auswertung der über mehrere 10^9 MCS erzeugten Konfigurationen lieferte die in **Abb. 4.4** gezeigte Clustergrößenverteilung, die nach dem Algorithmus in Abschnitt A.1.4 erhalten werden konnte.

Die entstandenen Aggregate weisen die typischen Eigenschaften von Micellen auf. Das hydrophobe, dicht aus *SEG*-Segmenten gepackte Innere der Cluster wird nach außen durch die *HEAD*-Segmente abgeschirmt. Innerhalb dieser Cluster lassen sich keine *HEAD*-Segmente vorfinden.

Die kleineren Micellen, welche aus 30 bis 50 Molekülen bestehen, weisen eine kugelige Form auf. Größere Micellen können als kurze Wurmmicellen aufgefasst werden. Solche Aggregate bilden sich aus Molekülen mit einem molekularen Packungsparameter $\Pi \gtrsim 1/3$ [11, 15]. Das Auftreten von Kugel- und Wurmmicellen und die geringere Wahrscheinlichkeit der Wurmmicellen weisen auf einen Packungsparameter der Tensidmodelle von wenig über $\Pi = 1/3$ hin. Die Zuordnung des molekularen Packungsparameters aus der Geometrie des Molekülmodells ist nicht ohne weiteres möglich. Aggregate, die aus mehr als 80 Molekülen bestehen, weisen Einschnürungen auf und wirken wie aus zwei Einzelmicellen zusammengesetzt. Auch gekrümmte Wurmmicellen treten für diese Micellgröße mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf. Micellen der Größe $N_{mic} > 120$ sind, wie in **Abb. 4.4** zu sehen ist, aus mehreren Einzelmicellen durch zufällige Kontakte zusammengesetzt. Diese zusammengesetzten Cluster

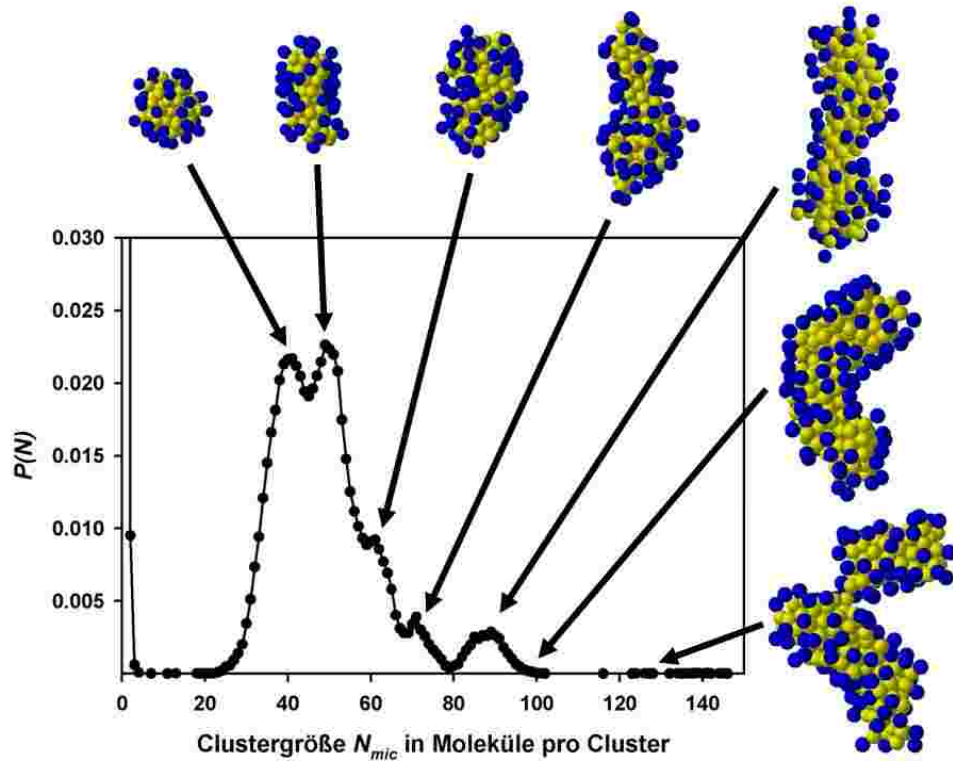


Abbildung 4.4: Normierte Clustergrößenverteilung für $\varepsilon_s = 1.55$, $r_s = 1.1\sigma$, $T^* = 1.0$ und $L_x = L_y = L_z = 48\sigma$. Die Form der Micellen wird an Beispielen am Rand illustriert.

treten auch bei der verwendeten Molekülanzahl von $N_m = 2000$ sehr selten auf und sind nicht als Micellen im eigentlichen Sinne, sondern eher als Beginn einer Überstruktur aus Einzelmicellen zu werten.

Ein wichtiger Test für Modelle amphiphiler Moleküle ist es, das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung wiederzugeben. Wijmans and Linse [49] vergleichen die Micellbildung in Gitter-Monte-Carlo-Simulationen mit einer self-consistent mean-field Näherung des gleichen Systems. Die von Wijmans and Linse erhaltene Micellgröße N_{mic} für Kugelmicellen zwischen $N_{mic} = 30$ und 40 stimmt gut mit den hier vorgestellten Simulationsergebnissen überein.

Um für die simulierten Micellen eine objektive leicht visualisierbare Forminformation zu erhalten, wurden die Hauptachsenverhältnisse nach dem Algorithmus in Abschnitt A.1.9 für jede Micelle berechnet. Die Mittelwerte der Hauptachsenverhältnisse für die einzelnen Micellgrößen wurden berechnet und so normiert, dass die kürzesten Hauptachsen gleich lang sind. So kann die mittlere Form der Micellen auch als Ellipse dargestellt werden (siehe **Abb. 4.5**). Diese Art der Visualisierung setzt Aggregate mit homogener Massenverteilung und annähernd ellipsoidaler Form voraus. Diese Voraussetzungen sind für die nicht gekrümmten Wurmmicellen bis zu

einer Größe von $N_{mic} = 100$ relativ gut erfüllt. Für die größeren Aggregate kann diese Methode nicht ohne Einschränkungen verwendet werden, da diese nicht ellipsoidal sind und damit nicht durch homogene Ellipsoide beschrieben werden können.

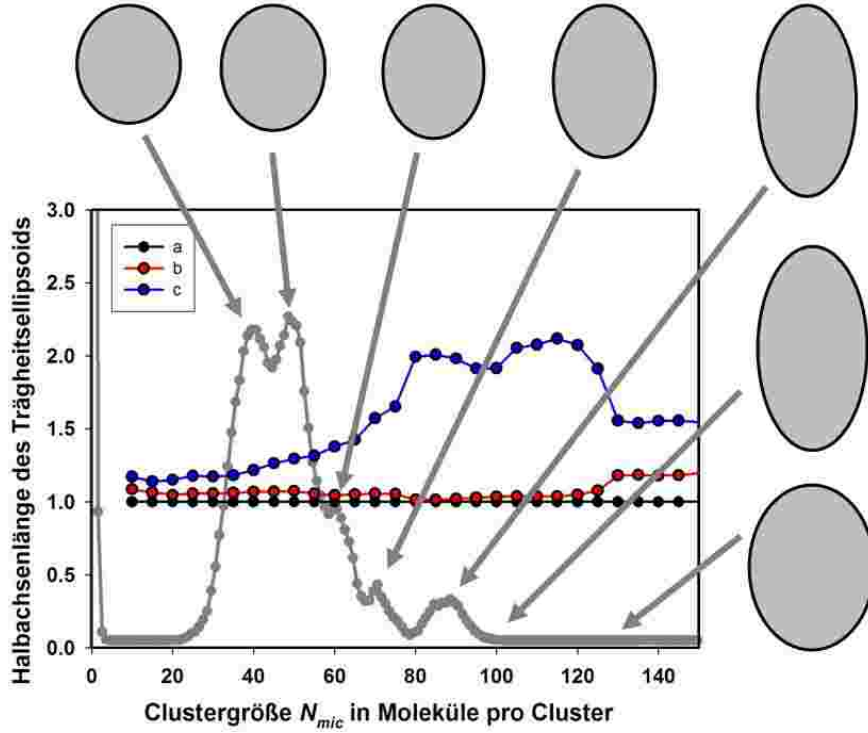


Abbildung 4.5: Die normierten Achsenverhältnisse der Halbachsen b und c der Trägheitsellipsoide werden für die Clustergrößenverteilung (Abb. 4.4) als Ellipsen der Breite b und der Länge c dargestellt.

Bilden sich Micellen sinkt die Konzentration der freien Moleküle ϕ_{mono} in der Simulationsbox. Darum bilden sich erst stabile Micellen, sobald die Konzentration der freien Moleküle ϕ_{mono} nach der Micellbildung oberhalb der CMC liegt. Da Form und Größe der Micellen konstant sind, werden zur Bildung einer Kugelmicelle $N_{mic} \approx 35$ Moleküle benötigt. Diese 35 Moleküle stellen jedoch ein Drittel der Molekülanzahl in einer Simulationsbox mit der Kantenlänge $L = 48\sigma$ dar. Wird das Volumen der Simulationsbox vergrößert, steht bei gleicher Konzentration eine größere Molekülanzahl für die Micellbildung zur Verfügung. Die Abhängigkeit der CMC von der Molekülanzahl N_m bei gleicher Konzentration ϕ zeigen Simulationen mit verschiedenen Boxvolumina. **Abb. 4.6 a** zeigt den Einfluss der Systemgröße auf die CMC. Dabei nimmt die CMC bis zu einer Boxgröße von $L = 76,2\sigma$ ab und bleibt dann konstant. In einer Simulationsbox der Größe $L = 76,2\sigma$ ist im Vergleich zur Größe $L = 48\sigma$, bei gleicher Tensidkonzentration ϕ , die vierfache Molekülanzahl enthalten. Die Struktur der gebildeten Micellen hängt nicht vom Volumen der

Simulationsbox ab. Die Temperaturabhängigkeit der CMC wird in **Abb. 4.6 b** gezeigt.

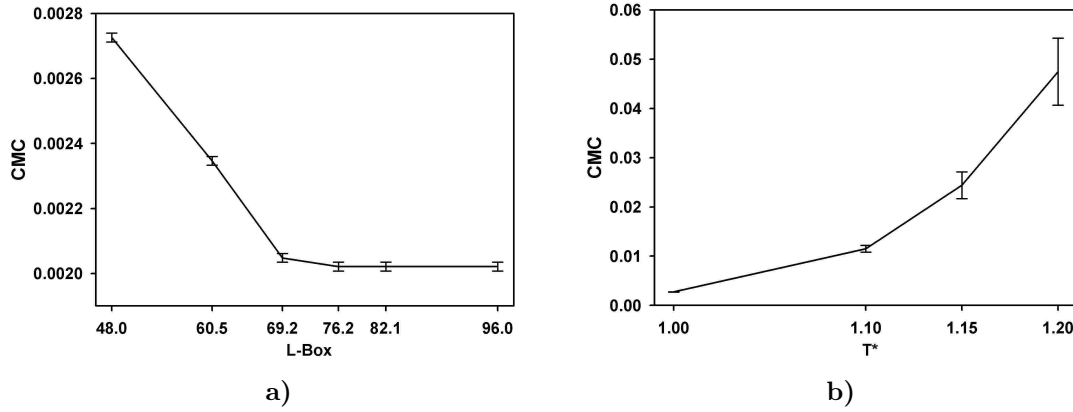


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der CMC von der Größe der Simulationsbox und der reduzierten Temperatur. Da die Simulationsergebnisse entweder unterhalb oder oberhalb der CMC liegen, wird der Bereich zwischen der letzten Konzentration ohne Micellen und der ersten Konzentration mit Micellen als Intervallbalken dargestellt.

a) Abhängigkeit von der Größe der kubischen Simulationsbox L

$\varepsilon_s = 1.55$, $r_s = 1.1 \sigma$ und $T^* = 1.0$

b) Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T^*

$\varepsilon_s = 1.55$, $r_s = 1.1 \sigma$ und $L = 48 \sigma$

4.3 Vesikel

Übersteigt die Reichweite der Square-Well-Wechselwirkung r_s eine bestimmte Länge, können in der Lösungsphase gekrümmte Bischichten beobachtet werden. Für ausreichend große Werte von ε_s bilden sich für Wechselwirkungsreichweiten von $r_s \geq 1.5 \sigma$ unterschiedlich gekrümmte Bischichtmembranen. Bei einer Simulation mit den Parametern $r_s = 1.99 \sigma$, $\varepsilon_s = 0.35$ und $N_m = 2000$ entstand aus einer zufälligen Ausgangskonfiguration spontan ein geschlossenes Vesikel, welches auch nach mehr als 10^8 MCS bestehen blieb. Als Vesikel wird dabei eine in sich geschlossene Bischichtmembran, die ein bestimmtes Volumen einschließt, bezeichnet. Die Akzeptanzrate

Tabelle 4.1: Potentialparameter für die Simulation von Vesikelfluktuationen

Segmente der Paarwechselwirkung		Wechselwirkungsradius	Potentialparameter
<i>SEG</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ $r_s = 1.99 \sigma$	$\varepsilon_s = 0.35$
<i>SEG</i>	Lösungsmittel	$r_L = 1.99 \sigma$	$\varepsilon_L = 0.35$
<i>HEAD</i>	Lösungsmittel	$r_L = 1.99 \sigma$	$\varepsilon_L = 0$
<i>SEG</i>	<i>SEG</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ —	—
<i>HEAD</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ —	—
<i>OSM</i>	<i>SEG</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ $r_O = 2.99 \sigma$	$\varepsilon_O = 5.0$
<i>OSM</i>	Lösungsmittel	$r_L = 1.99 \sigma$	$\varepsilon_L = 0$
<i>OSM</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ —	—
<i>OSM</i>	<i>OSM</i>	$r_h = 0.5 \sigma$ —	—

acc der Simulation des Vesikels ist genügend groß, so dass der Austausch von Molekülen mit der Lösung stattfinden und auch starke Fluktuationen der Vesikelform untersucht werden können.

Sehr große Vesikel, welche Giant-Vesikel* genannt werden, können Durchmesser von einigen Mikrometern aufweisen. In Abhängigkeit von der Membranfläche und dem eingeschlossenen Volumen wurden eine große Zahl von Vesikelformen vorausgesagt und auch experimentell oder durch Simulationen nachgewiesen [51, 52]. Ein wichtiges Merkmal, der die Form des Vesikels maßgeblich mitbestimmt, ist die Krümmungselastizität der Vesikelmembran. Die Membranen der Vesikel weisen, durch ihren fragilen Aufbau, starke thermische Fluktuationen auf. Diese Fluktuationen können durch Phasenkontrastmikroskopie verfolgt und ausgewertet werden [50]. Die Analyse der Formfluktuationen des Vesikels lässt Rückschlüsse auf die Krümmungselastizität der Vesikelmembran zu.

*Die Einteilung der unilamellaren Vesikel, die von nur einer Membran umschlossen werden, richtet sich nach dem Vesikeldurchmesser. So haben kleine unilamellare Vesikel (SUV) $0.02 - 0.1 \mu m$, große unilamellare Vesikel (LUV) $0.1 - 1.0 \mu m$ und sehr große unilamellare Vesikel (GUV) einen Durchmesser von mehr als $1.0 \mu m$ [50].

Für diese Analyse wird meist angenommen, dass während der Fluktuationen die Membranfläche und das eingeschlossene Volumen konstant bleiben, da durch den hydrophoben Teil der Membran nur ein langsamer Austausch von Lösungsmittel oder gelösten Molekülen stattfinden kann. Für kurze Beobachtungszeiten und Vesikel mit großem Volumen bleiben die Oberfläche und das Volumen des Vesikels annähernd konstant. Im Fall kleiner Vesikel, mit Durchmessern unter 50 nm kann die Lösungsmitteldurchlässigkeit der Vesikelmembran zu einer merklichen Volumenänderung führen, da das Verhältnis zwischen der Oberfläche und dem Vesikelvolumen in diesen Fällen viel größer als für Giant-Vesikel ist. Kleine Vesikel sind auch bei relativ hohem osmotischen Druck noch stabil [53, 54]. Während die Membran für große gelöste Moleküle undurchlässig ist, kann das Lösungsmittel im Verlauf der Fluktuationen durch die Membran gelangen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Fluktuationen kleiner und sehr großer Vesikel beruht auf der endlichen Membrandicke. Eine Bilschicht der Dicke $3 - 5\text{ nm}$ [50] kann im Vergleich zu einem Vesikeldurchmesser von mehr als $1\text{ }\mu\text{m}$ im mathematischen Modell als bloße Grenzfläche behandelt werden, die lokal durch ihre Krümmung charakterisiert ist. Für sehr kleine Vesikel, deren Radius mit der Membrandicke vergleichbar ist, kann diese Vereinfachung nicht ohne Einschränkungen gemacht werden. Trotzdem wird die Vesikelmembran im Folgenden als eine Fläche dargestellt, die die Form des Aggregates beschreibt. Die mittlere Krümmung H_k der Vesikeloberfläche, die hier durch die Kopfsegmente der äußeren Teilschicht bestimmt ist, kann aus den Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 bestimmt werden:

$$H_k = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4.1)$$

Die Krümmungsenergie E_k wird als Integral der mittleren Krümmung über die Vesikeloberfläche A_v ausgedrückt:

$$E_k = 2\kappa \int_{A_v} dA_v H_k^2 \quad (4.2)$$

Die elastische Konstante κ der Vesikelmembran lässt sich aus den durch thermische Fluktuationen bedingten Abweichungen der Vesikelform von der idealen Kugelgestalt berechnen. Nimmt man an, dass die Grundform des Vesikel eine Kugel mit dem Radius r_0 ist, kann die Oberfläche des fluktuierenden Vesikels durch den Radiusvektor $\mathbf{r}(\theta_v, \phi_v)$, der vom Mittelpunkt des Vesikels ausgeht, beschrieben werden. θ_v ist hier der Polarwinkel und ϕ_v der Azimutwinkel des Kugelkoordinatensystems. Die Auslenkung $u(\theta_v, \phi_v)$ der Vesikeloberfläche wird nun über

$$\mathbf{r}(\theta_v, \phi_v) = r_0 [1 + u(\theta_v, \phi_v)] \mathbf{e}_r \quad (4.3)$$

eingeführt. Dabei ist \mathbf{e}_r der Einheitsvektor, der senkrecht auf der Kugel mit dem Radius r_0 steht. Die Auslenkung $u(\theta_v, \phi_v)$ kann als Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen dargestellt werden.

$$u(\theta_v, \phi_v) = \sum_{n,m} u_{nm} Y_n^m(\theta_v, \phi_v) \quad (4.4)$$

Statistische Mittelwerte für die Amplituden u_{nm} lassen sich mit Hilfe der Fluktuations-theorie bestimmen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Wahrscheinlichkeit $P(\{u_{nm}\})$ für eine Fluktuation proportional zu $\exp(-E_k/k_B T)$ ist (Anhang A.1.10).

Vesikelfluktuationen bei konstantem Vesikelvolumen V_v und konstanter Vesikeloberfläche A_v

Die Vesikeloberfläche A_v und das Volumen V_v des Vesikels wurden von Milner und Safran [55] bei der Herleitung der Gleichungen als konstant angesehen. Allerdings konnte die Konstanz der Vesikeloberfläche nur näherungsweise berücksichtigt werden. Die von Milner und Safran verwendete Näherung führt zu ähnlichen Formeln für die Fluktuationsamplituden wie in späteren Arbeiten [56], die eine effektive Oberflächenspannung (Lagrangeparameter Λ) zulassen. Hierbei ergibt sich das mittlere Quadrat der Fluktuationsamplituden zu

$$\langle |u_{nm}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa (n+2)(n-1)[n(n+1) + \Lambda]} \quad (4.5)$$

mit $\Lambda = \gamma r_0^2/\kappa$, wobei γ als effektive Oberflächenspannung interpretiert wird. Um die mittlere quadratische Fluktuation des Vesikels $\langle |u_{nm}|^2 \rangle$ mit Monte-Carlo-Simulationen zu berechnen, wurden eine große Anzahl von Schnappschüssen (mindestens 5000) ausgewertet. Für $T^* = 1.00$ wurden die Ergebnisse dieser Auswertung, für ein leeres Vesikel mit den Parametern $r_s = 1.99\sigma$, $\varepsilon_s = 0.35$ und $N_m = 2000$, veröffentlicht [48]. Die elastische Konstante wurde für diese Bedingungen mit $\kappa = 0.74 k_B T$ bestimmt.

Vesikelfluktuationen mit veränderlichem Vesikelvolumen V_v

Die Gleichung (4.5) für die mittleren Quadrate $\langle |u_{nm}|^2 \rangle$ wird modifiziert, wenn das Vesikelvolumen V_v als veränderlich vorausgesetzt wird (Anhang A.1.10). Die Stärke der Fluktuationen verändert sich, wenn sich die osmotischen Drücke innerhalb und außerhalb eines Vesikels voneinander unterscheiden. Um den Einfluss des osmotischen Druckes mit Monte-Carlo-Simulationen zu untersuchen, wurden andere Parameter gewählt, weil das Vesikel bei $T^* = 1.00$ neben starken Formfluktuationen häufig Löcher aufwies. Die reduzierte Temperatur wurde auf $T^* = 0.80$ abgesenkt,

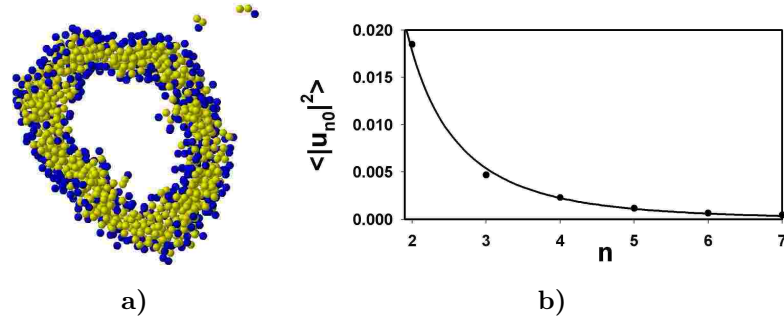


Abbildung 4.7: a) Schnappschuss des Vesikels bei $T^* = 1.00$ und $N_m = 2000$.

b) Darstellung der mittleren quadratischen Vesikelfluktuationen $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$ für $n = 2, \dots, 7$.

was zu einer kompakteren Schicht führte. Löcher in der Membran, die bei $T^* = 1.00$ beobachtet wurden, traten nicht mehr auf. Dabei sank die Konzentration der nicht im Vesikel befindlichen Moleküle so stark ab, dass nahezu keine einzeln gelösten Tensidmoleküle in der Lösung vorlagen. Um bei dieser Temperatur, aus den vorangegangenen Simulationen, ein geschlossenes Vesikel zu erzeugen wurde die Teilchenzahl auf $N_m = 2500$ erhöht. Danach wurde das Vesikel einige 10^6 MCS equilibriert. Danach wurden die Vesikel mit unterschiedlichen Anzahlen N_s hydrophiler OSM-Segmente gefüllt. Nach einer Equilibrierungsphase von $90 \cdot 10^6$ MCS wurden, zur Auswertung der Fluktuationen, weitere $270 \cdot 10^6$ MCS durchgeführt. Für die Anzahl der Partikel N_s im Inneren des Vesikels wurden dabei vier verschiedene Werte für die Anzahl der OSM-Segmente gewählt ($N_s = 0, 100, 200$ und 300). **Abb. 4.8** zeigt Schnappschüsse der durchgeführten Simulationen. Über die gesamte Simulati-

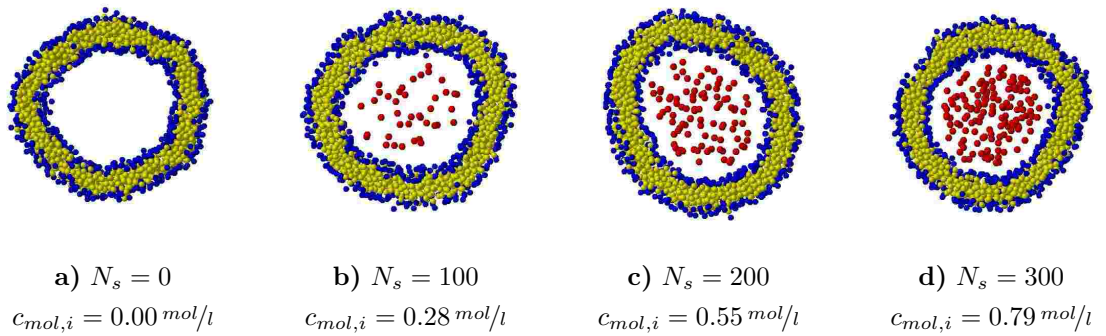
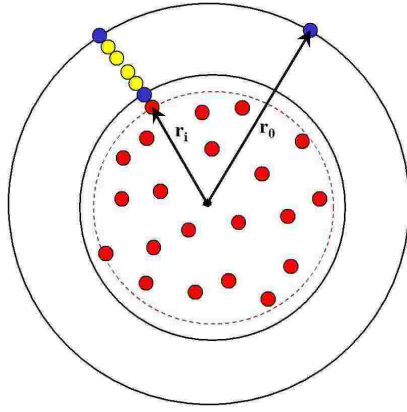
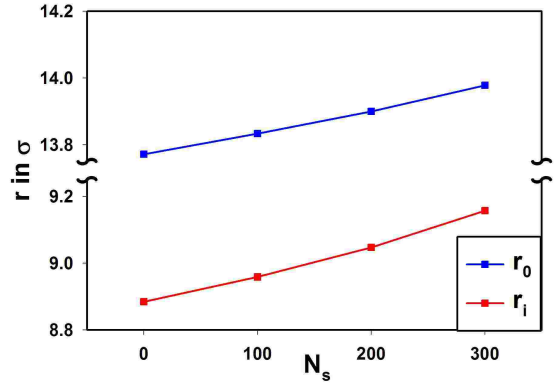


Abbildung 4.8: Schnappschüsse der Vesikel mit verschiedenem osmotischen Druck. Die Konzentration $c_{mol,i}$ im Inneren des Vesikels ist unter den Schnappschüssen angegeben.

onszeit zeigten die Vesikel unterschiedlich starke Formfluktuationen, die hydrophilen Segmente wurden über die gesamte Simulationszeit durch die Membran im Vesikelinneren gehalten. Durch den osmotischen Druck Π_o vergrößert sich der Radius des Vesikels, wie in **Abb. 4.9 b** gezeigt wird. Befinden sich im Inneren des Vesikels



a)



b)

Abbildung 4.9: a) Schematische Darstellung des Querschnitts des Vesikels, das gelöste Teilchen enthält.
b) Änderung der Radien als Funktion der Anzahl gelöster Moleküle die im Vesikel eingeschlossen sind.

V_i eine bestimmte Anzahl N_s gelöster Partikel, die sich formal wie ein ideales Gas verhalten, resultiert ein osmotischer Druck Π_o :

$$\Pi_o = \frac{N_s k_B T}{V_i} \quad (4.6)$$

Eine kleine Volumenänderung ΔV_i des Volumens V_i im Inneren des Vesikels verursacht die Arbeit $-\Pi_o \Delta V_i$. Das Volumen des Vesikels V_v setzt sich aus dem Volumen des Vesikelinneren V_i und dem Volumen der Membran V_m zusammen ($V_v = V_i + V_m$). Für kleine Vesikel kann das Volumen der Membran V_m nicht vernachlässigt werden. Die Membran des Vesikels kann als eine dichte inkompressible Flüssigkeit angesehen werden. Daher ändert sich das Membranvolumen V_m bei Fluktuationen nicht. Wegen $V_v = V_i + V_m$ und die Konstanz von V_m ist die Volumenänderung des Vesikelinneren ΔV_i gleich der Änderung des Vesikelvolumens ΔV_v . Die Volumenarbeit durch den osmotischen Druck w kann mit

$$w = -\Pi_o \Delta V_v \quad (4.7)$$

beschrieben werden. Die durch die Volumenänderung ΔV_v hervorgerufene Konzentrationsänderung im Inneren des Vesikels ist klein, darum wird der osmotische Druck Π_o als konstant angesehen.

Setzt man (4.6) in (A.44) (Anhang A.1.10) ein, können die mittleren quadratischen Fluktuationen $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$ als Funktion der Anzahl der gelösten Moleküle im Inneren

des Vesikels N_s dargestellt werden.

$$\langle |u_{n0}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa (n+2)(n-1) \left[n(n+1) + \frac{r_0^3}{r_i^3} \frac{3N_s}{4\pi\kappa} \right]} \quad (4.8)$$

r_0 und r_i sind vorgegeben, der einzige Fit-Parameter ist κ . Werden nun die Vesikelfluktuationen $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$ des leeren Vesikels ($N_s = 0$) mit (4.8) angepasst, ergibt sich mit einer elastischen Konstante von $\kappa = 8.28 k_B T$ eine gute Beschreibung der mittleren quadratischen Vesikelfluktuationen. Wie in **Abb. 4.10 a** zu sehen ist, stimmen die Werte von $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$, mit der Ausnahme von $n = 3$, gut mit der theoretischen Beschreibung überein. Die Kurven (**Abb. 4.10 b–d**) können mit (4.8) für $\kappa = 8.28 k_B T$, $N_s = 100, 200$ und 300 ohne weitere Anpassungen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in den **Abb. 4.10** zu sehen.

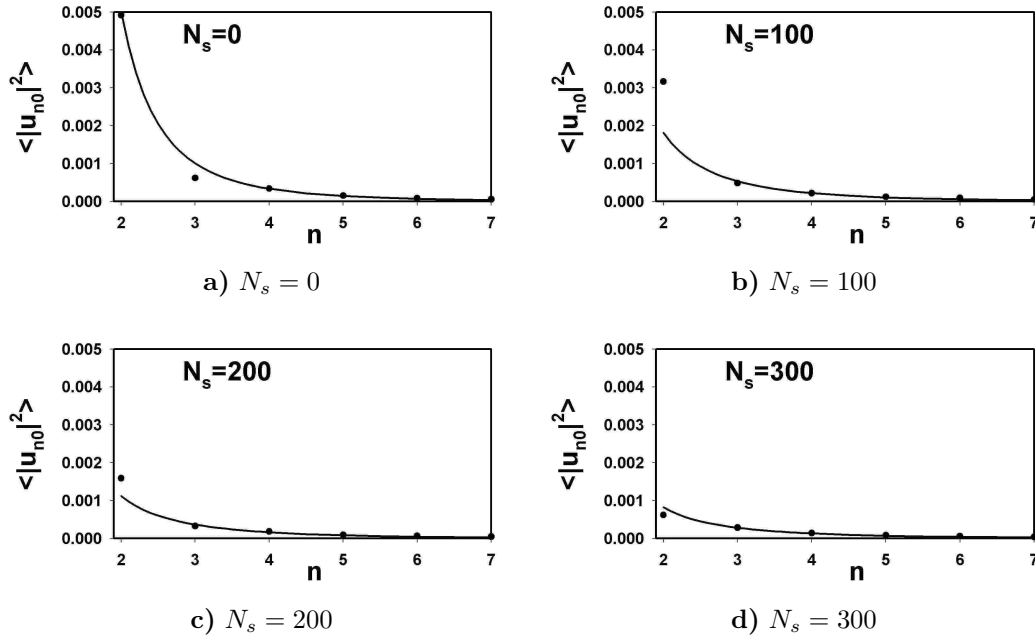


Abbildung 4.10: Darstellung der mittleren quadratischen Vesikelfluktuationen $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$ und der Anpassung nach (4.8).

Die mittleren quadratischen Fluktuationen $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$ nach (4.8) entsprechen nicht exakt den Werten für $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$ der Simulationen. Die Unterschiede (z.B. $N_s = 100$ und $n = 2$) zwischen den theoretischen und den simulierten Werten werden sicherlich hauptsächlich durch die im Vergleich zum Vesikelradius nicht zu vernachlässigende Dicke der Membran hervorgerufen. Trotzdem lassen sich die Auswirkungen des osmotischen Druckes, selbst bei den hier untersuchten sehr kleinen Vesikeln, gut beschreiben.

5 Tensidadsorption an Feststoffoberflächen

Um die Adsorption von Tensiden an Feststoffoberflächen zu untersuchen, wurde eine Modelloberfläche erstellt. Diese besteht aus einer dichten kubisch primitiven Packung von hydrophilen Oberflächensegmenten mit der Bezeichnung *ADS*. Die *ADS*-Segmente befinden sich in der x - y -Ebene der Höhe $z = 0$. Da für die Simulationsbox in allen drei Raumrichtungen periodische Randbedingungen gelten, würden die Tensidmodelle an beiden Seiten der Modelloberfläche adsorbieren. Um dies zu verhindern, besteht die Oberfläche außerdem aus einer lösungsmittelähnlichen Schicht aus *REP*-Segmenten. Diese haben die gleichen Eigenschaften wie *HEAD*-Segmente und sind damit dem Lösungsmittel äquivalent. Die Schicht aus lösungsmitteläquivalenten Segmenten befindet sich direkt unter der adsorbierenden Schicht und stellt so aufgrund der periodischen Randbedingungen gleichzeitig den oberen Abschluss der Simulationsbox dar.

Alle Segmenttypen haben den gleichen Durchmesser σ und die gleiche Wechselwirkungsreichweite des Square-Well-Potentials $r_s = 1.73 \sigma$. Durch die Anordnung der Segmente in der Oberfläche und die Wechselwirkungsreichweite der Oberflächensegmente ergibt sich ein bestimmtes Potentialmuster über der Oberfläche. **Abb. 5.1a** zeigt einen Ausschnitt der Modelloberfläche. In den **Abb. 5.1b–d** wird ersichtlich, mit wie vielen Oberflächensegmenten ein Segment an einer bestimmten Position über der Oberfläche in Wechselwirkung steht. Die Square-Well-Wechselwirkungen der Oberflächensegmente überlagern sich über einer solchen Oberfläche. Der für die Segmentmittelpunkte, wegen der excluded-volume-Wechselwirkung, unzugängliche Bereich wurde dabei weiß dargestellt. Geschnittene Oberflächensegmente werden schwarz dargestellt. Ein adsorbierendes *HEAD*-Segment kann mit bis zu sieben *ADS*-Segmenten gleichzeitig in Wechselwirkung stehen. Ein Segment mit der gleichen z -Koordinate ($z = 1$) kann jedoch auch nur Paarwechselwirkungen mit vier Oberflächensegmenten aufweisen.

Für die Kopfsegmente wurde ein attraktives Wechselwirkungspotential mit den *ADS*-Segmenten der Oberfläche definiert. Diese Wechselwirkung soll der Physisorption der Oberfläche entsprechen. Damit vergrößert sich die Anzahl der Potentialparameter (**Abb. 3.2**). In **Tab. 5.1** sind die verwendeten Parameter aufgelistet. Da die Positionen der *REP*- und *ADS*-Segmente während der Simulation nicht verändert werden, haben *ADS*-*ADS* oder *ADS*-*REP*-Wechselwirkung keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Simulation.

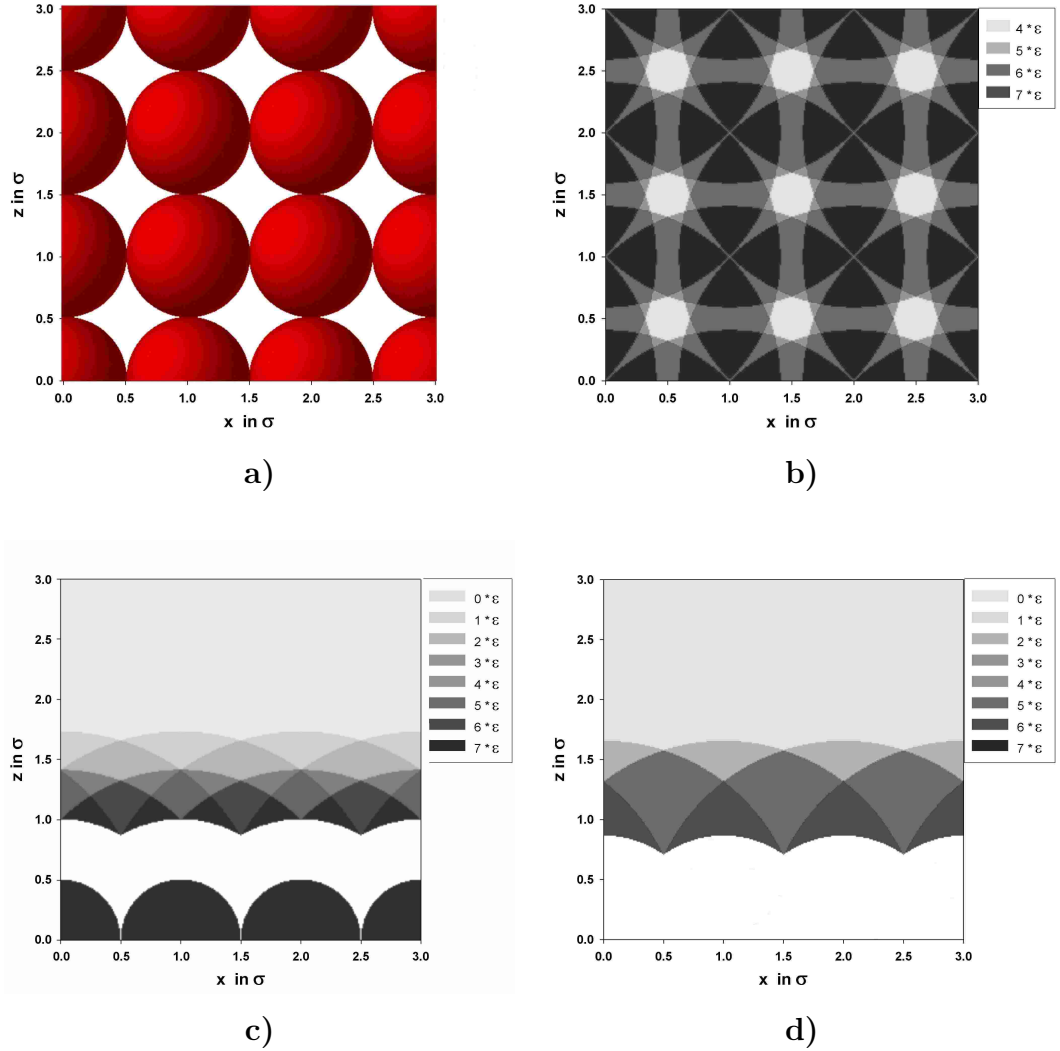


Abbildung 5.1: Resultierendes Potentialmuster über der Oberfläche für $r_s = 1.73 \sigma$. Die Graustufen zeigen, mit wie vielen Oberflächensegmenten ein Segment über der Oberfläche in Wechselwirkung steht.

- a) Kubisch primitive Anordnung der *ADS*-Segmente
- b) Konturplot eines Schnittes durch das Potentialmuster über der Oberfläche in der Höhe $z = 1 \sigma$.
- c) Konturplot eines Schnittes durch das Potentialmuster über der Oberfläche bei $y = 1 \sigma$ (durch die Mittelpunkte der Oberflächensegmente).
- d) Konturplot eines Schnittes durch das Potentialmuster über der Oberfläche bei $y = 0.5 \sigma$ (zwischen den Oberflächensegmenten).

Tabelle 5.1: Potentialparameter für die Adsorption an hydrophilen Oberflächen

Segmente der Paarwechselwirkung		Wechselwirkungsreichweite	Potentialparameter
<i>SEG</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad r_s = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_s = 0.5$
<i>SEG</i>	Lösungsmittel	$r_L = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_L = 0.5$
<i>HEAD</i>	Lösungsmittel	—	—
<i>SEG</i>	<i>SEG</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad \text{—}$	—
<i>HEAD</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad \text{—}$	—
<i>ADS</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad r_s = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_{ad} = -0.5$
<i>ADS</i>	<i>SEG</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad r_s = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_s = 0.5$
<i>ADS</i>	Lösungsmittel	—	—
<i>REP</i>	<i>HEAD</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad \text{—}$	—
<i>REP</i>	<i>SEG</i>	$r_h = 0.5 \sigma \quad r_s = 1.73 \sigma$	$\varepsilon_s = 0.5$
<i>REP</i>	Lösungsmittel	—	—

5.1 Adsorption von Tensiden an hydrophilen Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen

5.1.1 Adsorptionsisothermen

Trägt man bei konstanter Temperatur $T^* = \text{const.}$ die Oberflächenkonzentration α gegen die Tensidkonzentration in der Lösung ϕ (nach Algorithmus A.1.3) auf, erhält man die Adsorptionsisotherme für den gewählten Parametersatz. Dabei wird die Oberflächenkonzentration α in Segmentanzahl pro Oberfläche und die Tensidkonzentration der Lösung ϕ in Segmentanzahl pro Volumen angegeben.

Die unterschiedlichen Phasen, die bei verschiedenen Konzentrationen miteinander im Gleichgewicht stehen, können den Abschnitten dieser Isothermen zugeordnet werden. So können zum Beispiel Bereiche unterschiedlichen Anstiegs der Isothermen direkt auf die verschiedenen Strukturen an der Oberfläche und im Lösungsvolumen zurückgeführt werden.

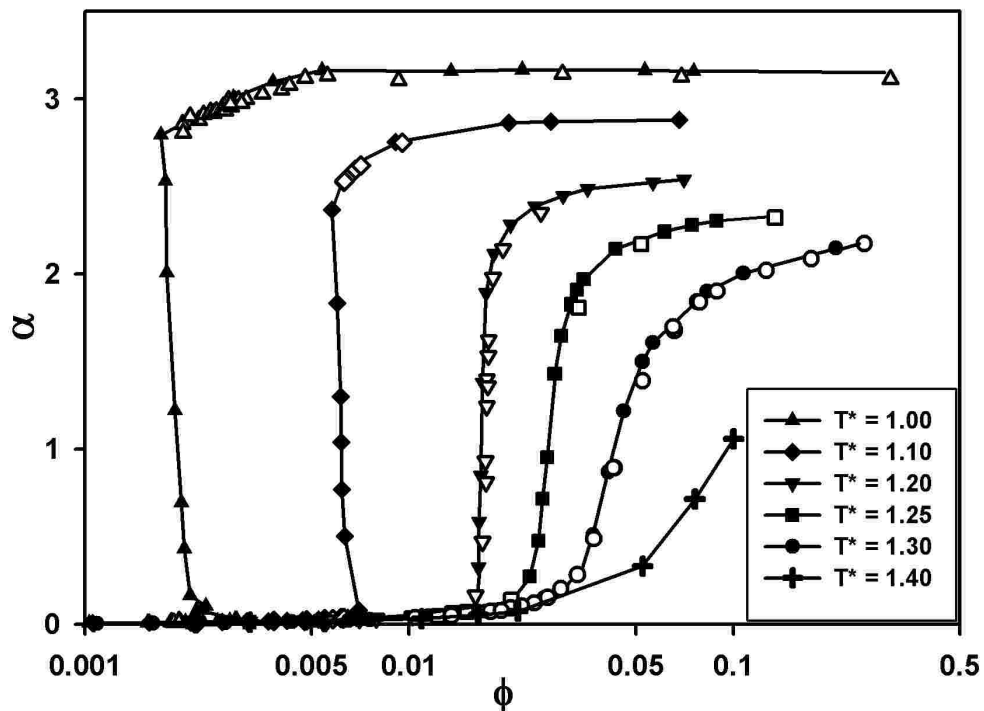


Abbildung 5.2: Adsorptionsisothermen für $T^* = 1.0, 1.1, 1.2, 1.25, 1.3$ und 1.4 . Die Ergebnisse der Simulationen im NVT Ensemble werden durch gefüllte und die der μ VT Simulationen durch umrandete Symbole repräsentiert.

In **Abb. 5.2** sind exemplarisch sechs Isothermen für das gewählte Modell dargestellt. Grundsätzlich lassen sich zwei Typen von Isothermen unterscheiden.

Unterhalb einer bestimmten Temperatur T_c^* weisen die Isothermen einen Bereich auf, in dem die Tensidkonzentration ϕ mit steigender Oberflächenkonzentration α abnimmt (Typ I). Oberhalb dieser Temperatur wurde ein sigmoidaler* Verlauf der Adsorptionsisotherme gefunden (Typ II). Die Oberflächenkonzentration α steigt monoton mit steigender Volumenkonzentration ϕ . Der prinzipielle Verlauf der Isothermen entspricht im Wesentlichen denen experimenteller Arbeiten [57, 3].

Den beiden qualitativ unterschiedlichen Isothermenformen werden zwei Adsorptionsregimes zugeordnet. Die Adsorption unterhalb T_c^* wird im Folgenden Typ I und bei höheren Temperaturen Typ II genannt. **Abb. 5.3** zeigt die Projektion der Adsorptionsschicht für die beiden unterschiedlichen Adsorptionsregimes. Beispielfür Typ I, bei dem ein Bereich der Isothermen einen negativem Anstieg aufweist, wurde die Temperatur $T^* = 1.0$ gewählt. Die Verhältnisse an der Oberfläche für Typ II mit sigmoidalem Verlauf der Adsorptionsisothermen werden für $T^* = 1.3$ gezeigt.

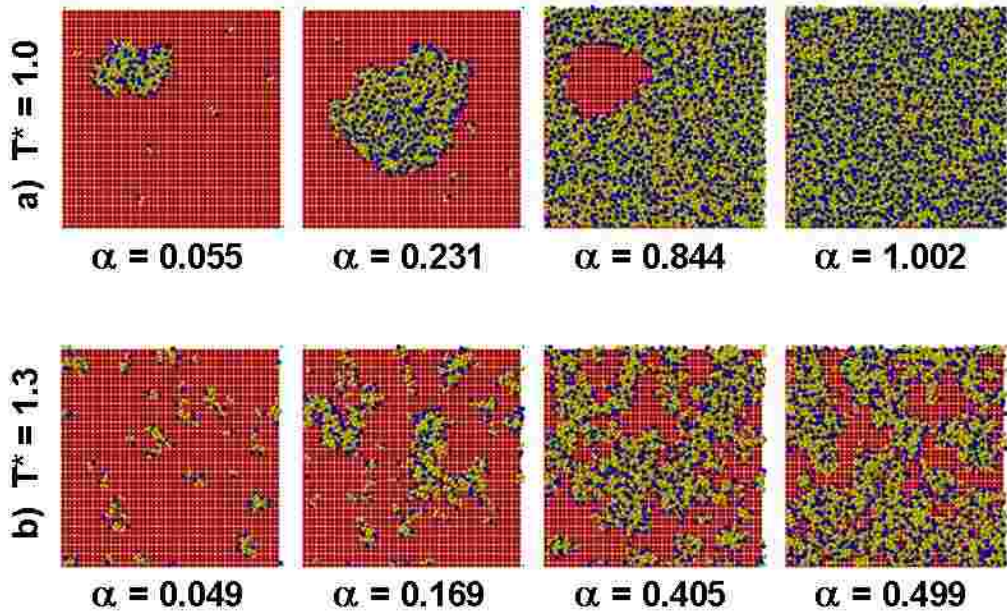


Abbildung 5.3: Schnappschüsse der adsorbierten Aggregate bei zwei Temperaturen;
a) zeigt das typische Verhalten der Adsorption unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* ($T^* = 1.0$).
b) zeigt die Strukturen weit oberhalb T_c^* ($T^* = 1.3$).

Die Isothermen des Typs I weisen im μVT Ensemble einen Sprung in der Oberflächenkonzentration α auf. Mit Ausnahme des Bereichs in dem die μVT -Isothermen einen Sprung und die NVT -Isothermen einen negativen Anstieg aufweisen,

*Sigmoidale Funktionen weisen einen s-förmigen Verlauf auf. Es handelt sich um monoton steigende (oder fallende), differenzierbare Funktionen mit genau einem Wendepunkt.

stimmen die NVT und μ VT-Isothermen überein. Die beiden Zweige und der Sprung der μ VT-Adsorptionsisothermen weisen auf einen Phasenübergang erster Ordnung der adsorbierten Tensidmoleküle bei niedrigen Temperaturen ($T^* < T_c^*$) hin. Verbindet man die Grenzen des Sprunges verschiedener μ VT Isothermen erhält man eine Binodalkurve. Aus dieser Konstruktion lassen sich die kritische Temperatur T_c^* , die kritische Tensidkonzentration ϕ_c und die kritische Oberflächenkonzentration α_c für das betrachtete System abschätzen. Diese Koexistenzkurve mit einem oberen kritischen Punkt bei $T_c^* = 1.19$, $\alpha_c = 1.0 \text{ seg}/\sigma^2$ und $\phi_c = 0.016 \text{ seg}/\sigma^3$ wird in **Abb. 5.4** gezeigt.

Der verschiedenartige Verlauf der Isothermen kann unterschiedlichen Strukturen auf

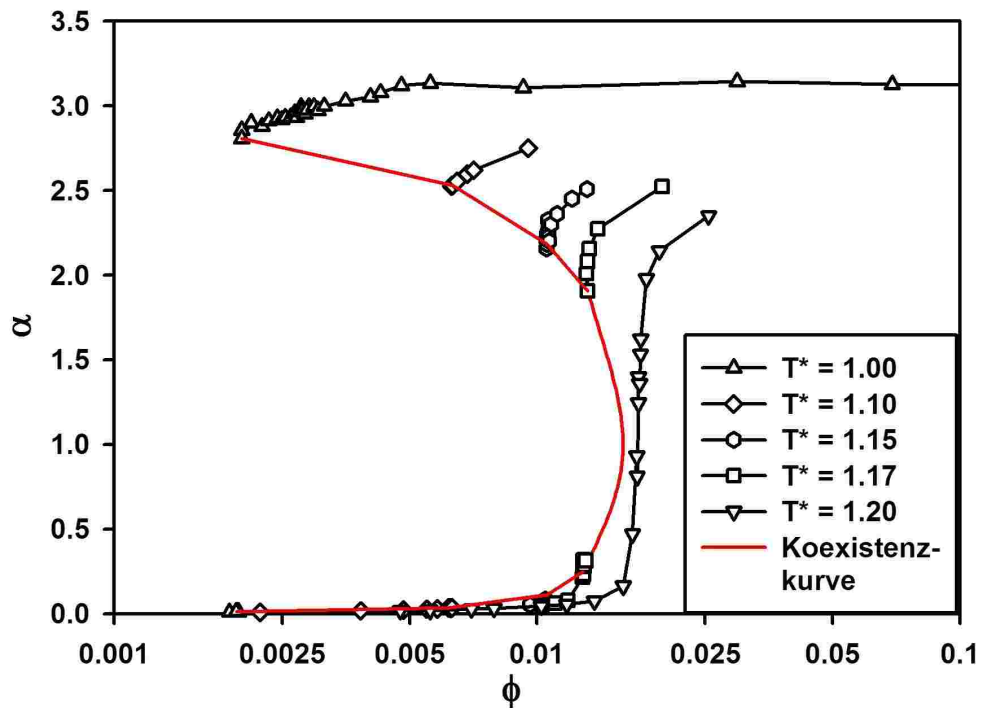


Abbildung 5.4: μ VT-Isothermen mit konstruierter Koexistenzkurve.

der Oberfläche zugeordnet werden. Die unterschiedlichen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Phasen an der Oberfläche und im Lösungsvolumen wirken sich auf den Anstieg der Adsorptionsisothermen aus. Das Auftreten neuer Phasen kann im Isothermenverlauf als eine Änderung des Isothermenanstiegs beobachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen sind diese Anstiegsänderungen als Knickpunkte in den Isothermen zu beobachten. Die Tensidkonzentration ϕ ab der die ersten strukturierten Aggregate an der Oberfläche entstehen ist ein solcher Punkt. Diese Konzentration wird CSAC (critical surface aggregation concentration) [58] oder kritische Oberflächen-Aggregations-Konzentration genannt.

Ein zweiter ausgezeichneter Punkt auf der Isothermen ist die CMC oder CAC (critical aggregation concentration), oberhalb der CAC liegen auch in der Lösung Amphiphile in Form strukturierter Aggregate vor. Die Aggregate in der Lösung, die oberhalb der CAC auftreten, sind im gewählten Parametersatz keine Kugel- oder Wurmmicellen. Darum wird dieser Punkt im Folgenden statt CMC CAC genannt. In Anlehnung an die solution-depletion-method [19] wird in **Abb. 5.5** die Tensidkonzentration ϕ gegen die Molekülanzahl in der Simulationsbox aufgetragen. Da die einzelnen Bereiche in dieser Auftragung jeweils einen fast linearen Anstieg aufweisen, können die CSAC und die CAC direkt abgelesen werden.

Die Bildung der Assoziate an der Oberfläche (CSAC) ist ein Phasenübergang von einer gasanalog adsorbierten Phase zu einem Phasengleichgewicht, in dem auch Aggregate an der Oberfläche vorkommen. Die CAC stellt ebenfalls einen Phasenübergang mit der Bildung von Aggregaten in Lösung dar. Die Fluktuation der Systemenergie ist in der Nähe solcher Phasenübergänge relativ groß, weswegen die Wärmekapazität C_V an diesen Punkten Maxima aufweist. Sowohl CSAC als auch CAC lassen sich deshalb aus den beiden Maxima der molaren Wärmekapazität ableiten (**Abb. 5.6**). In **Abb. 5.6** ist die Wärmekapazität C_V gegen die Molekülanzahl in der Simulationsbox N_m dargestellt. Den ermittelten Molekülanzahlen N_{CSAC} und N_{CAC} können dann Konzentrationswerte ϕ zugeordnet werden.

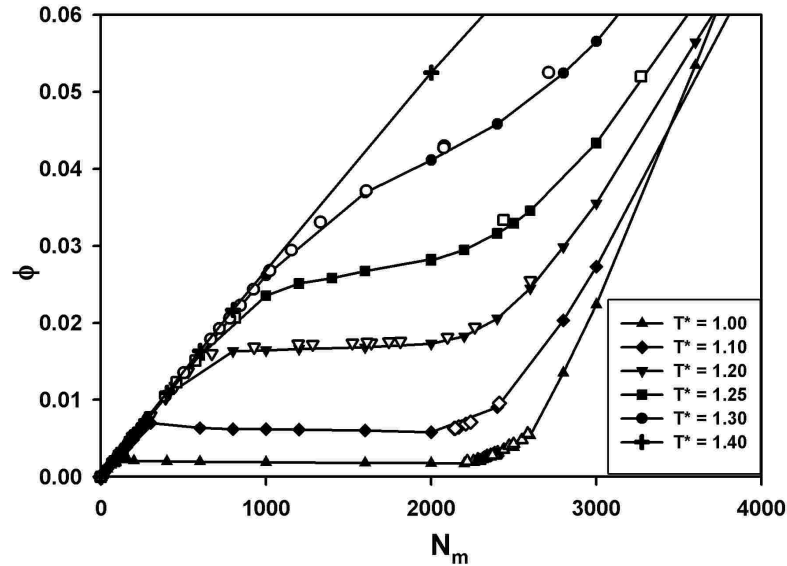


Abbildung 5.5: Darstellung der Tensidkonzentration gegen die Molekülanzahl in der Simulationsbox für $T^* = 1.0, 1.1, 1.2, 1.25, 1.3$ und 1.4 . Simulationsergebnisse im NVT Ensemble werden durch gefüllte Symbole dargestellt. Ergebnisse von μVT Simulationen werden durch umrandete Symbole repräsentiert.

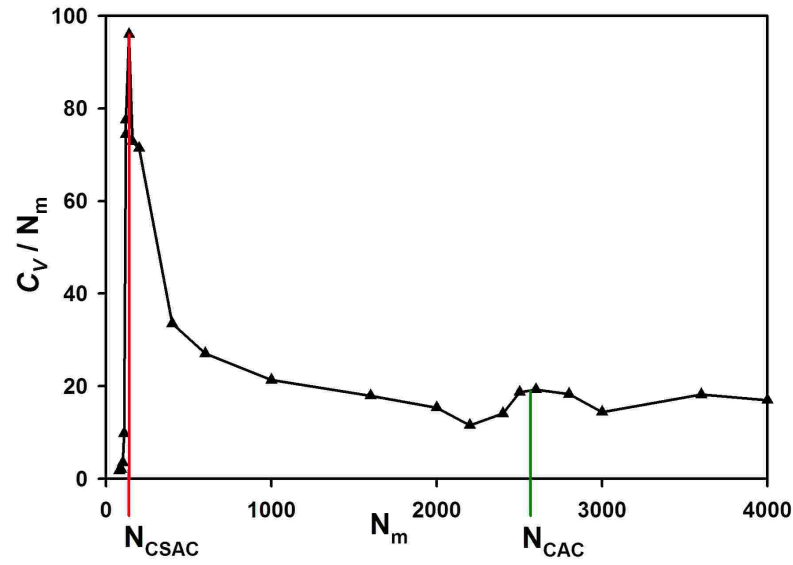


Abbildung 5.6: Wärmekapazität C_V als Funktion der Molekülanzahl N_m in der Simulationsbox für $T^* = 1.0$.

Oberhalb bestimmter Konzentrationen ϕ weisen die Systeme strukturierte Aggregate an der Oberfläche (CSAC) oder in der Lösung (CAC) auf. Da diese Aggregate in den Simulationen unterhalb der CSAC nicht auftreten, wird in **Tab. 5.2** ein Mittelwert mit einer Unsicherheit angegeben. An welchen Punkten der Isothermen die CSAC und die CAC auftritt, ist in **Abb. 5.7** dargestellt.

Tabelle 5.2: CSAC und CAC für die Adsorption an hydrophilen Oberflächen

T^*	CSAC in seg/σ^3	CAC in seg/σ^3
1.00	0.00272 ± 0.00027	0.00508 ± 0.00030
1.10	0.00672 ± 0.00054	0.0168 ± 0.0035
1.15	0.0105 ± 0.0001	—
1.17	0.0124 ± 0.0006	0.0248 ± 0.0051
1.20	0.0149 ± 0.0012	0.0277 ± 0.0022
1.25	0.0221 ± 0.0014	0.0390 ± 0.0044
1.30	0.0312 ± 0.0018	0.0545 ± 0.0020

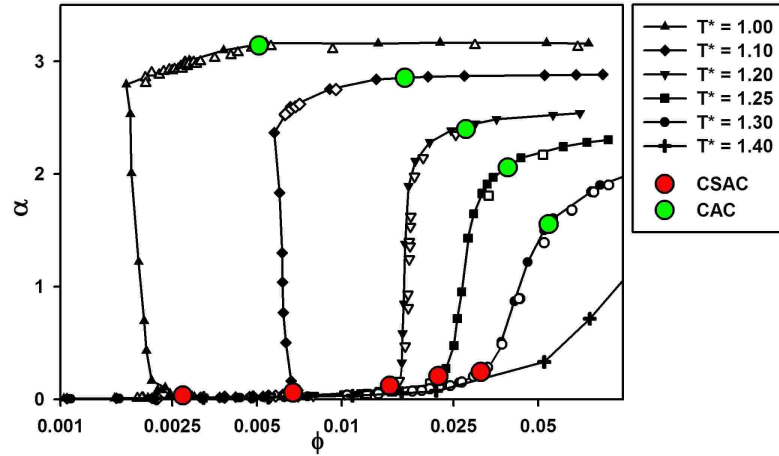


Abbildung 5.7: Das Auftreten der CSAC (rote Punkte) und der CAC (grüne Punkte) im Verlauf der Adsorptionsisothermen bei $T^* = 1.0, 1.1, 1.2, 1.25, 1.3$ und 1.4 . Simulationen im NVT Ensemble werden durch gefüllte und μ VT Simulationen durch umrandete Symbole repräsentiert.

Die Isothermen lassen sich, wie im 4-Regionen-Modell [18, 23, 21], in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration in vier unterschiedliche Regionen einteilen.

- I Bei sehr niedrigen Volumenkonzentrationen adsorbieren die Moleküle an der Oberfläche ohne mit anderen adsorbierten Molekülen in Wechselwirkung zu treten. Ohne die Wirkung des hydrophoben Effektes ist die Oberflächenkonzentration direkt proportional zur Volumenkonzentration. Die Adsorption in diesem Bereich folgt dem Modell einer Henry-Adsorption.
- IIa Mit einsetzender Aggregation der Moleküle an der Oberfläche weicht die Isotherme vom linearen Verlauf ab. Mit steigender Tensidkonzentration endet diese Region für Temperaturen $T^* \leq T_c^*$ an der Binodalkurve. Für Temperaturen $T^* > T_c^*$ reicht Region IIa bis zum Wendepunkt der Adsorptionsisothermen, an dem die Perkolation* der Oberflächenaggregate auftritt.
- IIb Für Temperaturen unterhalb T_c^* schließt sich eine Region an, in der die μ VT-Isothermen einen Sprung und die NVT-Isothermen einen negativen Anstieg aufweisen. Diese Beobachtungen weisen auf einen Phasenübergang erster Ordnung der adsorbierten Moleküle hin.
- III Im daran anschließenden Bereich kompaktieren sich die adsorbierten Aggregate, was ein Steigen der Oberflächenkonzentration mit zunehmender Volumenkonzentration zur Folge hat.
- IV Steigt die Oberflächenbeladung, trotz steigender Volumenkonzentration, nicht mehr an, ist die Oberfläche gesättigt. Die Isotherme weist in diesem Bereich einen konstanten Plateauwert der Oberflächenkonzentration auf.

*Verbindet ein Cluster die gegenüberliegenden Grenzen der Simulationsbox, spricht man von Perkolation.

5.1.2 Adsorption bei niedriger Tensidkonzentration (Region I)

In Region I steigt die Oberflächenkonzentration α linear mit steigender Tensidkonzentration ϕ an. Diese Region wird auch Henry-Bereich genannt [59]. Im Bereich niedriger Tensidkonzentration werden die Moleküle einzeln an der Oberfläche adsorbiert.

Dieser Bereich der Adsorptionsisotherme lässt sich gut mit einer Isotherme nach Henry [27] beschreiben. Das Modell der Henry-Adsorption gilt für die Adsorption ohne Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Es wird von einem linearen Verlauf der adsorbierten Menge mit steigender Volumenkonzentration ausgegangen. Dieses Verhalten wird ausschließlich bei niedrigen Tensidkonzentrationen beobachtet, da sich die Tensidmoleküle durch die große Verdünnung in der Lösung und an der Oberfläche wie eine ideale Mischung verhalten.

$$\alpha = K_H \cdot \phi \quad (5.1)$$

Dabei ist die Oberflächenkonzentration α direkt proportional zur Tensidkonzentration ϕ . K_H stellt dabei den Verteilungskoeffizienten dar. Für die verschiedenen Temperaturen wurden die Henrykonstanten und die Grenzen der Gültigkeit dieses Modells ermittelt und in **Tab. 5.3** angegeben. Der Henry-Bereich endet bei den Punkten der Adsorptionsisotherme ϕ_{max} und α_{max} , die mit der höchsten Tensidkonzentration ϕ noch dem linearen Bereich der Isothermen zugeordnet werden konnten (**Tab. 5.3** und **Abb. 5.8**).

Tabelle 5.3: Henrykonstanten und Konzentrationsbereiche

T^*	K_H in σ	ϕ_{max} in seg/σ^3	α_{max} in seg/σ^2
1.00	4.947	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$7.77 \cdot 10^{-3}$
1.10	3.864	$2.12 \cdot 10^{-3}$	$8.46 \cdot 10^{-3}$
1.15	3.605	$2.66 \cdot 10^{-3}$	$9.65 \cdot 10^{-3}$
1.20	3.259	$2.14 \cdot 10^{-3}$	$7.09 \cdot 10^{-3}$
1.25	3.104	$3.22 \cdot 10^{-3}$	$9.92 \cdot 10^{-3}$
1.30	2.830	$3.79 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-2}$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Henrykonstanten K_H kann nach

$$\left(\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_H}{RT^2} \quad (5.2)$$

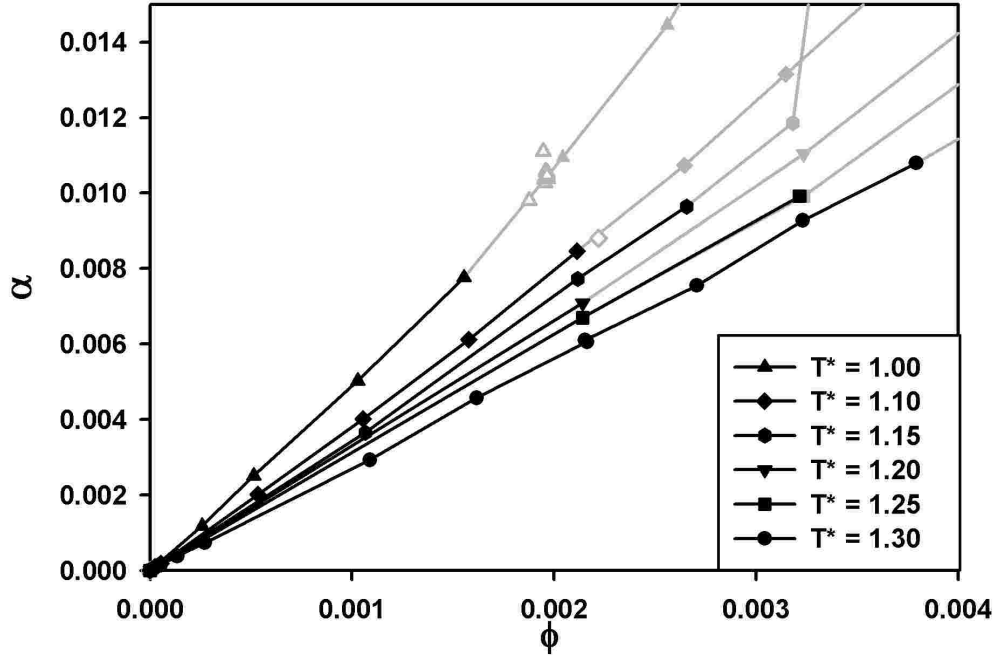


Abbildung 5.8: Adsorptionsisothermen bei niedriger Tensidkonzentration ϕ mit Henry-Bereich (schwarz). Der weitere nicht lineare Verlauf der Isothermen wird grau dargestellt.

die Adsorptionseenthalpie ΔH_H der *HEAD*-Segmente an der Oberfläche bestimmt werden. Dazu wird der Logarithmus der Henrykonstanten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

Die in **Abb. 5.9** gezeigte lineare Regression weist mit einem Determinationskoeffizienten von $r^2 = 0.995$ gute Übereinstimmung mit der linearen Gleichung 5.3 auf.

$$\ln(K_H) = -\frac{\Delta H_H}{R} \frac{1}{T^*} + \text{const.} = 2.364 \cdot \frac{1}{T^*} - 0.777 \quad (5.3)$$

Da die Wechselwirkung zwischen *HEAD*- und *ADS*-Segmenten $\varepsilon_s = -0.5$ beträgt, entspricht eine mittlere Adsorptionseenthalpie von $\Delta H_H = -2.364 \cdot R$ *HEAD*-Segmenten, welche sich im Mittel mit 4.72 Oberflächensegmenten in Wechselwirkung befinden. Legt man der Berechnung eine reale Temperatur von 300 K zugrunde, ergibt sich eine mittlere Adsorptionsenergie von $-2.364 \cdot R \cdot 300\text{ K} = -5.897\text{ kJ mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt gut mit gemessenen Werten für n-Oktyl β -D-Monoglykosid (C_8G_1) an Quarzglas überein [60].

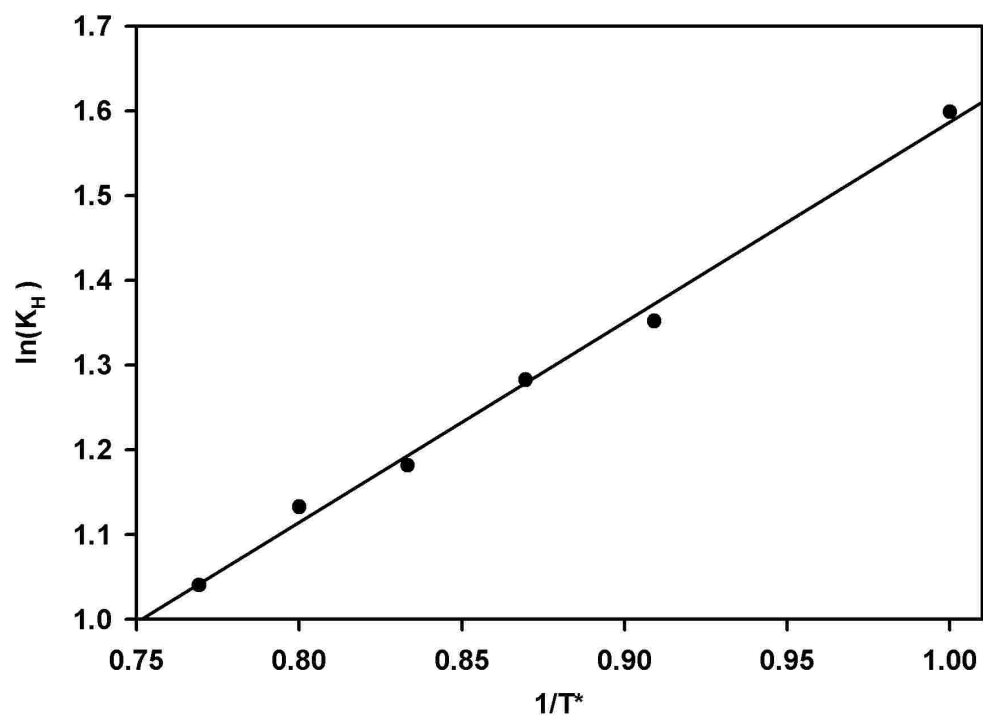


Abbildung 5.9: Logarithmus der Henrykonstanten $\ln K_H$ gegen $1/T^*$

5.1.3 Region IIa der Adsorptionsisothermen

An den Henry-Bereich schließt sich eine Region kleiner Oberflächenkonzentrationen an, in dem sich auf Grund des hydrophoben Effektes Aggregate an der Oberfläche bilden. Da mit steigender Oberflächenkonzentration α die Wahrscheinlichkeit zufälliger Kettensegment-Kettensegment-Kontakte zwischen den Molekülen zunimmt, sinkt im Mittel die Energie der Moleküle an der Oberfläche, was wiederum zu einem Ansteigen der Oberflächenkonzentration führt. Die Oberflächenkonzentration steigt also nicht weiter linear an, sondern weicht mit steigender Konzentration der Lösung immer mehr von der idealen Henry-Adsorption ab. Die kleinen Cluster bilden keine eigene Phase, da der Energiegewinn der Bildung dieser Aggregate zu niedrig ist.

Die Oberflächenkonzentration α steigt in dieser Region stärker als im Henry-Bereich und nicht linear an. Dieser Bereich wird für tiefe Temperaturen $T^* < T_c^*$ durch die Koexistenzkurve begrenzt. Für hohe Temperaturen $T^* > T_c^*$ ist der Wendepunkt der Isothermen als obere Begrenzung zu sehen. Der Wendepunkt wird erreicht indem mit steigender Tensidkonzentration ϕ die Cluster an der Oberfläche, ohne eine neue Phase zu bilden, größer werden und auch ihre Anzahl zunimmt. Bildet sich durch Perkolation dieser Cluster ein Netzwerk aus Admicellen ist der Wendepunkt der Isothermen und die Obergrenze der Region IIa erreicht.

5.1.4 Koexistenz zwischen zwei Oberflächenphasen (Region IIb)

Unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* tritt ein Bereich auf, in dem sich die Tensidlösung mit zwei Oberflächenphasen im Gleichgewicht befindet. Dabei wird die eine Oberflächenphase aus den einzeln an der Oberfläche adsorbierten Molekülen gebildet, während die andere Oberflächenphase aus einem einzelnen adsorbierten Aggregat besteht.

Diese Region wurde mit Hilfe von Simulationen im NVT-Ensemble untersucht, da im μ VT-Ensemble entweder die eine oder die andere Oberflächenphase gefunden wird. Anders als bei μ VT Simulationen, bei denen sich oberhalb der CSAC ein geschlossenes Oberflächenaggregat bildet, wachsen die Cluster an der Oberfläche im NVT-Ensemble nicht weiter, da die Teilchenzahl N_m in der Simulationsbox begrenzt ist. Mit Vergrößerung des Bishichtpatches sinkt die Konzentration in der Lösung. Dadurch zeigt die Isotherme in diesem Bereich einen negativen Anstieg.

Unterhalb der CSAC liegen die Moleküle einzeln oder in kleinen, zufällig gebildeten Assoziaten auf der Oberfläche vor. Bei Tensidkonzentrationen ϕ oberhalb der CSAC liegt an der Oberfläche ein einzelnes adsorbiertes Aggregat vor. Für das Auftreten dieser Phasenkoexistenz muss das adsorbierte Aggregat eine gewisse Mindestgröße aufweisen, da die Bildung kleinerer adsorbierter Aggregate durch die höhere Energie der Randbereiche des Aggregates behindert wird.

Auch die CSAC hängt, wie auch die CMC, von der Systemgröße ab. Wie bei der Micellbildung in der Lösung verringert auch die Micellbildung an der Oberfläche die Konzentration der nichtaggregierten Moleküle in der Lösung. Um den Einfluss der Systemgröße zu untersuchen wurde das Verhältnis von adsorbierender Oberfläche zum Volumen der Simulationsbox verringert. Dies geschah durch die Vergrößerung des Simulationsboxvolumens bei gleicher Größe der adsorbierenden Oberfläche. Zu den Simulationen mit dem Boxvolumen $L_x = L_y = L_z = 48\sigma$ wurden zusätzlich Simulationen mit gleicher Grundfläche aber größerer Boxhöhe L_z durchgeführt. Wie in **Abb. 5.10** zu sehen ist, nimmt die CSAC (wie auch die CMC) mit steigendem Boxvolumen ab.

Bei Tensidkonzentrationen oberhalb der CSAC liegt auf der Oberfläche, neben den gasanalog adsorbierten Molekülen, eine zweite Oberflächenphase vor. Diese besteht bei den untersuchten Parametern aus einer Bishichtstruktur*, deren Rand durch zusätzliche Moleküle gegen die Lösung abgeschirmt wird. Diese Art der Oberflächen-

* Bishichtstrukturen sind aus zwei Teilschichten aufgebaut. Die Moleküle der unteren Teilschicht sind mit ihren Kopfsegmenten an der Oberfläche adsorbiert, während die Köpfe der oberen Teilschicht das Aggregatinnere von der Lösung abschirmen.

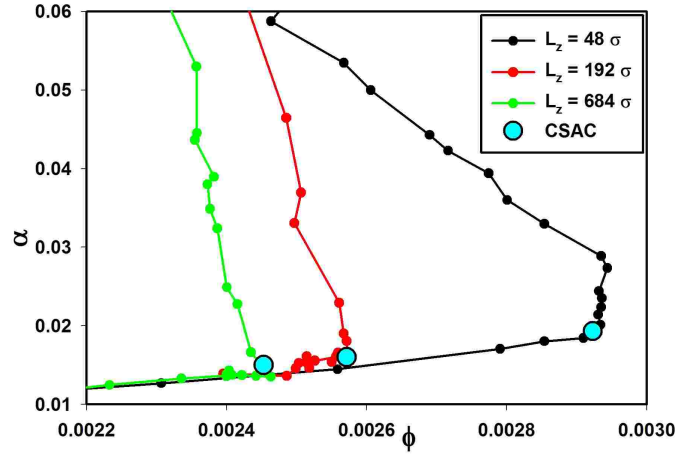


Abbildung 5.10: Ausschnitt aus der Adsorptionsisotherme bei $T^* = 1.0$ für verschiedene Simulationsboxlängen L_z

aggregate wird im Folgenden Bischichtpatch genannt.

Die Obergrenze des Koexistenzbereiches stellt eine von einer geschlossenen Bischicht bedeckte Oberfläche dar. Gleichzeitig ist keine gasanaloge Phase an der Oberfläche vorhanden. Charakteristisch für Region IIb ist die Koexistenz dieser beiden Oberflächenphasen. Ein Bischichtpatch auf der Oberfläche entsteht erst dann, wenn die Moleküle im Zentrum des Patches die Randenergie kompensieren können. Dafür ist eine bestimmte Mindestanzahl von Molekülen pro Cluster nötig. Bei $T^* = 1.0$ beträgt diese kritische Clustergröße ca. 50 Moleküle pro Aggregat.

Die Projektion dieser Aggregate auf die Oberfläche weist annähernd eine Kreisform auf. Da die Energie der Moleküle am Rand des Bischichtpatches höher ist als die der Moleküle im Inneren, wird bei einer Kreisform des Patches die Gesamtenergie minimal. Wie in **Abb. 5.3** zu sehen ist, überspannt ab einer gewissen Oberflächenkonzentration der einzelne Patch die gesamte Oberfläche, wobei nun aber ein kreisförmiges Loch auftritt. Da mit der Länge des Randes eines Bischichtpatches die Energie dieses Patches abnimmt, bestehen die Gleichgewichtskonfigurationen innerhalb des Koexistenzbereiches aus einem einzelnen Aggregat, welches mit der gasanalogen Oberflächenphase und der Lösungsphase im Gleichgewicht steht.

Je größer die Aggregate werden, desto niedriger wird die mittlere Energie pro Molekül im Cluster. Aus diesem Grund sinkt mit steigender Aggregatgröße die Konzentration der Lösung ϕ und die Konzentration der gasanalog adsorbierten Phase.

Die Energie eines Moleküls in einer geschlossenen Bischicht an der Binodale variiert für verschiedene Temperaturen und Oberflächenkonzentrationen. Jedoch wird die Energie eines Moleküls in einer Bischicht, welche die gesamte Oberfläche bedeckt,

auch im Inneren der größeren Bischichtpatches (bei gleicher Temperatur) wiedergefunden. Mit dieser Annahme lässt sich nun für jede Temperatur $T < T_c^*$ eine ideale Energie pro Molekül für eine ausgedehnte Bischicht angeben. Diese Energie E_{bi} beträgt 12.5 für $T^* = 1.0$, 13.5 für $T^* = 1.1$ und 14 für $T^* = 1.15$.

Zieht man diese ideale Bischichtenergie E_{bi} von der tatsächlich bestimmten Energie von der durchschnittlichen Energie der Moleküle eines Bischichtpatches E_p ab, erhält man eine Exzessenergie pro Molekül des Bischichtpatches $\Delta_{ex}E$.

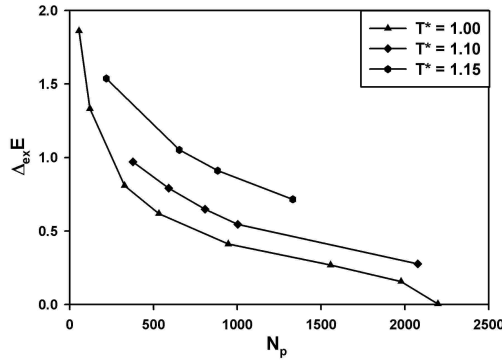
$$\Delta_{ex}E = E_p - E_{bi} \quad (5.4)$$

Abb. 5.11 a) zeigt für drei Temperaturen die Abhängigkeit der Exzessenergie pro Molekül $\Delta_{ex}E$ von der Molekülanzahl in den betreffenden Aggregaten N_p . Die Wendepunkte der Kurven stellen einen Wechsel der Aggregatform dar. Bei niedrigen Oberflächenkonzentrationen liegt ein einzelner Patch an der Oberfläche vor, hingegen findet man bei hohen Oberflächenkonzentrationen eine durchspannende Bischicht mit einem Loch an der Oberfläche.

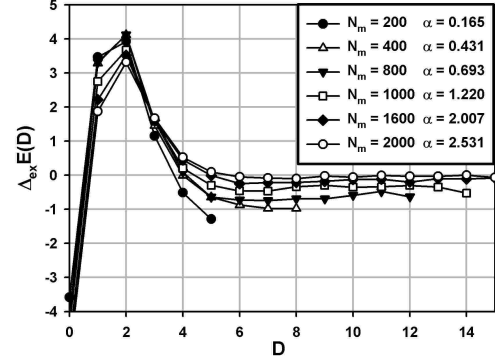
Um die Struktur der adsorbierten Aggregate genauer zu untersuchen, wurden diese lateral zur Oberfläche in Zonen mit gleichem Abstand zum Aggregatrand eingeteilt. Ausgehend vom Rand wurden dazu Sektoren ausgewertet, die mindestens eine Außenkante aufwiesen. Die schon ausgewerteten Sektoren wurden für den nächsten Iterationsschritt als Außenbereich markiert. Durch diesen erosionsähnlichen Algorithmus können auch unregelmäßig geformte Oberflächenaggregate abstandsabhängig vom Patchrand ausgewertet werden.

Das Ergebnis dieser Prozedur sind orts aufgelöste Messdaten, welche die Unterschiede zwischen Clusterinnerem und Clusterrand wiedergeben. Zur Ermittlung der Exzessenergie pro Molekül wurden die Molekülanzahl N_D , die Fläche $A(D)$ und die Energie $E(D)$ für die Summe der jeweiligen Sektoren mit gleichem Abstand zum Rand D bestimmt. Aus diesen Daten lassen sich dann die Teilchenzahldichte $\rho(D)$ und die Energie pro Molekül E_D abhängig von der Entfernung vom Aggregatrand berechnen. Die mittlere Energie pro Molekül E_D lässt sich abhängig vom Randabstand als Mittelwert des Quotienten der Energie der betreffenden Sektoren $E(D)$ und deren Molekülanzahl N_D berechnen. Diese mittlere Energie pro Molekül E_D kann nun mit der mittleren Energie der Moleküle der geschlossenen Bischicht E_{bi} verglichen werden. Damit kann die Struktur der Bischichtpatches im Vergleich zur ausgedehnten Bischicht untersucht werden. Die mittlere Exzessenergie pro Molekül $\Delta_{ex}E(D)$ ergibt sich dann aus

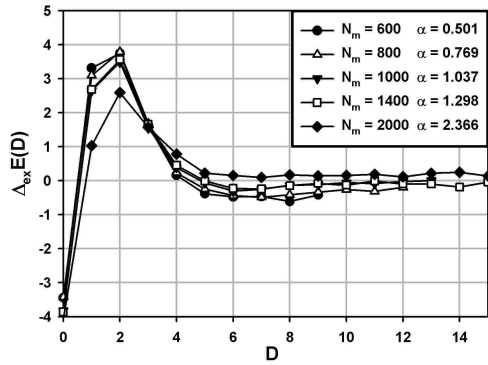
$$\Delta_{ex}E(D) = \left\langle \frac{E(D)}{N_D} \right\rangle - E_{bi} \quad . \quad (5.5)$$



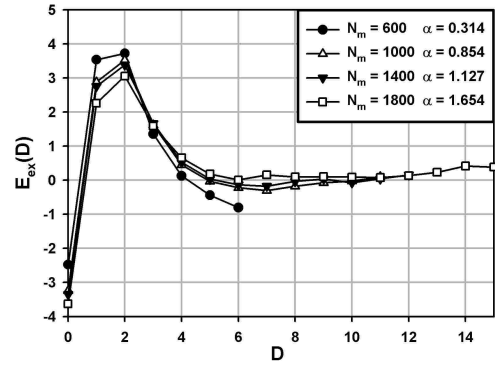
a)



b) $T^* = 1.0$



c) $T^* = 1.1$



d) $T^* = 1.15$

Abbildung 5.11: a) Exzessenergie $\Delta_{ex}E$ für verschiedene unterkritische Temperaturen gegen die Patchgröße N_p
b–d) lokale Exzessenergie $\Delta_{ex}E(D)$ gegen den Abstand vom Rand D .

Die **Abb. 5.11 b–d** zeigen für drei Temperaturen den Verlauf der Exzessenergie $\Delta_{ex}E(D)$ in Abhängigkeit von D für verschiedene Oberflächenkonzentrationen. Dabei wird deutlich, dass mit ausreichend großem Abstand zum Patchrand die Exzessenergie gegen Null geht. Die Struktur des Inneren eines Bishichtpatches auf der Oberfläche ist demnach einer ausgedehnten Bishicht sehr ähnlich. In einem Bereich von $1\sigma \leq D \leq 5\sigma$ wird eine positive Exzessenergie gefunden. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Bishichtstruktur am Rand der Aggregate durch die Randmoleküle gestört wird. Direkt am Rand wird eine negative Exzessenergie ermittelt. Der Grund hierfür ist die große Anzahl von hydrophoben *HEAD*-Segmenten in diesem Bereich. Da diese das Clusterinnere gegen die Lösung abschirmen und selbst keine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel haben, wird die Energie pro Molekül E_D in diesen Randsektoren kleiner als die Energie der Moleküle im Inneren des Clus-

ters.

Für einige Moleküle gleicht die energetisch günstigere Lage der nach außen gerichteten *HEAD*-Segmente einen ungünstigeren Einbau des hydrophoben Kettensegmentes in die Randbereiche des Oberflächenaggregates zum Teil aus. Dies führt zu einer höheren Segmentdichte

$$\rho(D) = \frac{N_D}{A(D)} \quad (5.6)$$

im Bereich von $4\sigma \leq D \leq 7\sigma$ vom Aggregatrand. Entlang des in **Abb. 5.12 a** gezeigten Segmentdichteprofiles sind jedoch *HEAD*- und *SEG*-Segmente nicht gleichmäßig verteilt (**Abb. 5.12 b**). Um den einzelnen Segmenttypen die Energie

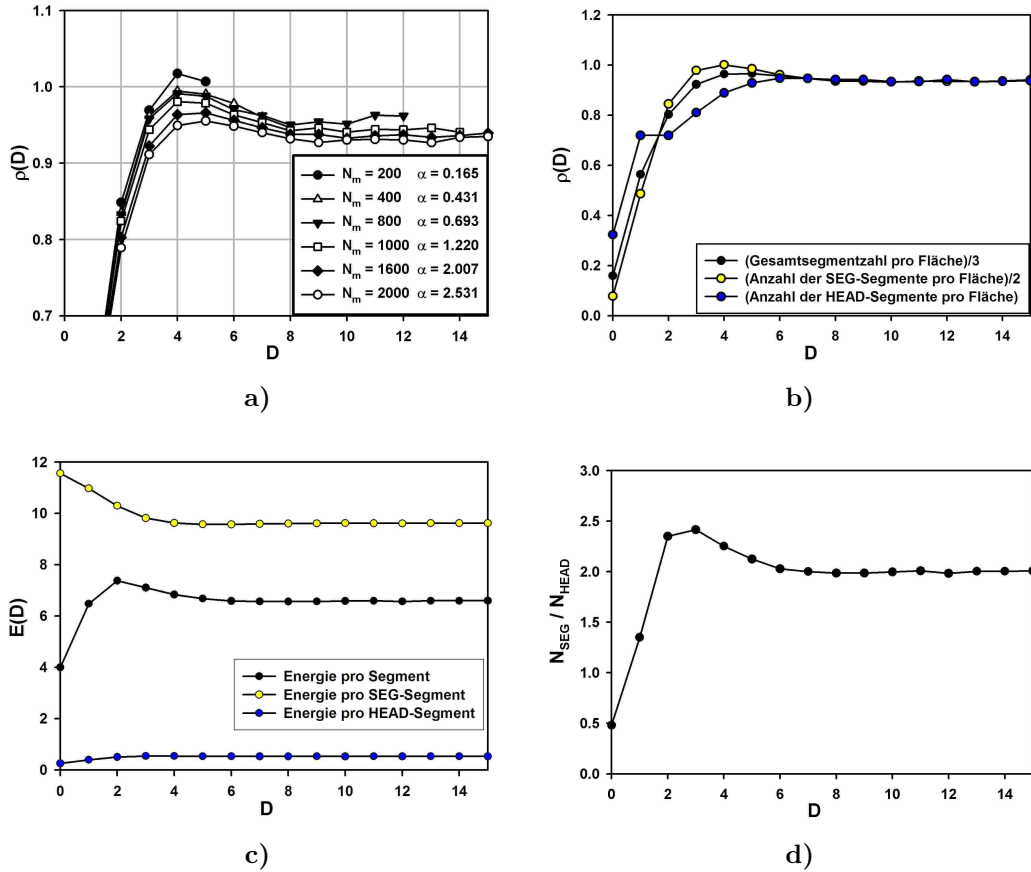


Abbildung 5.12: Segmentdichteprofile für $T^* = 1.0$ und die Beiträge der beiden Segmenttypen.
a) Segmentdichteprofil für verschiedene Patchgrößen
b) Segmentdichteprofil für $N_m = 1600$ zerlegt in die einzelnen Segmenttypen
c) Energiebeiträge der beiden Segmenttypen für $N_m = 1600$
d) Verhältnis der Anzahl der *SEG* zu *HEAD*-Segmente für $N_m = 1600$

ihrer jeweiligen Konfiguration zuzuweisen, wurde die Wechselwirkungsenergie*

*Es wurde außerdem berücksichtigt, dass zwischen durch Bindungen verbundenen Segmenten keine Square-Well-Wechselwirkung auftritt.

zwischen *HEAD*- und *SEG*-Segmenten zur Hälfte auf die beiden Segmente aufgeteilt. In **Abb. 5.12 c** sind die Energiebeiträge der beiden Segmenttypen gegen D aufgetragen. Auch hier sind die Energiebeiträge im Inneren des Patches konstant. Am Rand des Clusters ($D < 4\sigma$) wird die Energie der Kettensegmente größer als im Patchinneren, weil die Schichtstruktur durch den Patchrand gestört wird. Die Kopfsegmente weisen am äußeren Rand ($D < 2\sigma$) einen durch die Adsorptionsenergie negativen Energiebeitrag auf. Im Patchinneren wird diese durch *HEAD*-*SEG*-Square-Well-Wechselwirkungen kompensiert. Da aber das *SEG* zu *HEAD*-Verhältnis (**Abb. 5.12 d**) am äußeren Rand klein ist, bleibt auch die Gesamtenergie dieser Bereiche klein. Das weiter innen gelegene Maximum im *SEG* zu *HEAD*-Verhältnis lässt sich durch die energetisch ungünstige Lage der *SEG*-Segmente am Rand, die entsprechend günstigere Lage der *HEAD*-Segmente am äußeren Rand und das durch den Molekulaufbau vorgegebene Verhältnis ($N_{SEG}/N_{HEAD} = 2$), erklären.

5.1.5 Kompaktierung (Region III) und Plateaubereich (Region IV) der adsorbierten Schicht

Dieser Bereich beginnt bei niedrigen Temperaturen $T^* < T_c^*$ am Zweig hoher Oberflächenkonzentration der Binodalkurve und bei überkritischen Isothermen an deren Wendepunkt. Der Anstieg der Adsorptionsisothermen wird in dieser Region mit steigender Tensidkonzentration ϕ kleiner [23]. Mit steigender Konzentration ϕ werden anteilig weniger Moleküle in die adsorbierten Aggregate eingebaut als bei niedrigeren Konzentrationen. Für niedrige Temperaturen $T^* < T_c^*$ nimmt während dieses Einbaus die Segmentdichte der nun geschlossenen Bilschicht zu, wobei sich die Struktur der Schicht nur leicht verändert. Bei höherer Temperatur $T^* > T_c^*$ verbinden sich die einzeln adsorbierten Aggregate zu einem Netzwerk aus Admicellen. Die Molekülanzahl dieses adsorbierten Aggregates nimmt mit steigender Konzentration ϕ weiter zu. Sind diese Kompaktierungsprozesse abgeschlossen, werden mit steigender Tensidkonzentration keine weiteren Moleküle in die Oberflächenaggregate eingebaut. Dies ist der Fall, da oberhalb der CAC das chemische Potential der gelösten Moleküle nicht weiter ansteigt, damit bleibt auch das chemische Potential der anderen Phasen nahezu konstant. Dieser waagerechte Teil der Isothermen wird Plateaubereich genannt.

Die Struktur der adsorbierten Schicht ist für die beiden Temperaturbereiche unterschiedlich. Exemplarisch soll hier die Schichtstruktur der Extremfälle $T^* = 1.0$ und $T^* = 1.3$ gezeigt werden. Für beide Temperaturen wird ein Schnappschuss am Beginn des Bereiches der Kompaktierung charakterisiert. Es werden jeweils ein Höhenprofil und ein Querschnitt der adsorbierten Schicht gezeigt.

In **Abb. 5.13** wird deutlich, dass die Schicht bei niedrigen Temperaturen die Oberfläche nahezu vollständig bedeckt. Bei unterkritischen Temperaturen sind die Bilschichten stark asymmetrisch, es befinden sich mehr Moleküle direkt an der Oberfläche als in der oberen Teilschicht. Die Fläche, welche von den Köpfen der oberen Schicht aufgespannt wird, weist Undulationen auf. Diese Oberfläche ist nicht eben, sondern besteht aus Erhebungen und Vertiefungen. Eine solche Struktur kann als eine admicellartige Adsorption der oberen Schicht auf der hydrophoben Oberfläche der unteren Teilschicht interpretiert werden. In **Abb. 5.14** sieht man, dass sich für überkritische Temperaturen die vorher einzeln adsorbierten Micellen in diesem Bereich zu größeren locker zusammenhängenden Aggregaten vereinigen. Die micellartige Struktur dieser Aggregate ist im Vergleich zu tieferen Temperaturen weniger klar ausgebildet. Das Clusterinnere ist hier weniger dicht und auch die Köpfe der Moleküle liegen teilweise im Inneren der Aggregate. Zur weiteren Analyse der

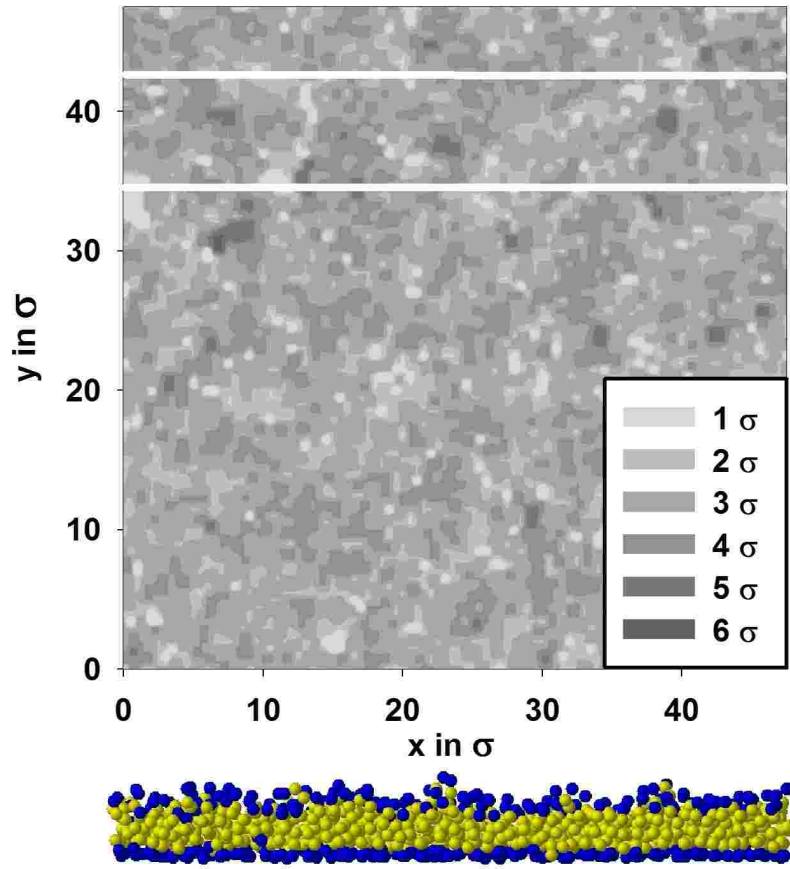


Abbildung 5.13: Höhenprofil und Schnitt einer Bilschicht bei $T^* = 1.0$, $N_m = 2400$ und $\alpha = 3.006 \text{ seg}/\sigma^2$. Die weißen Linien markieren die Grenzen des Schnittes.

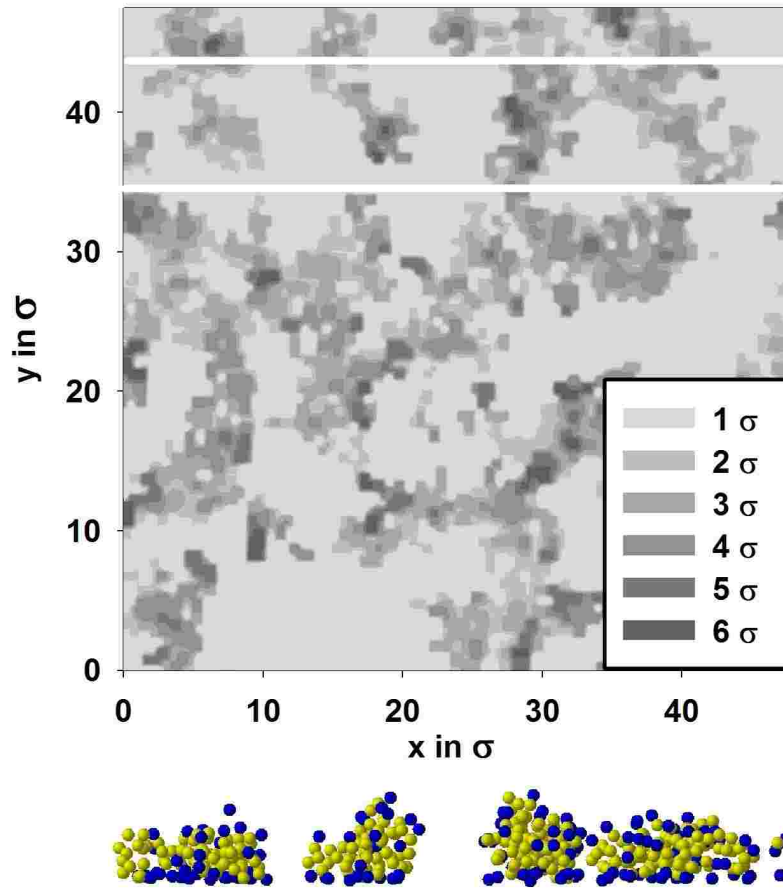


Abbildung 5.14: Höhenprofil und Schnitt einer Bilschicht bei $T^* = 1.3$, $N_m = 2400$ und $\alpha = 1.215^{seg/\sigma^2}$. Die weißen Linien markieren die Grenzen des Schnittes.

Schichtstrukturen wurden die Segmentdichteprofile der Oberflächenaggregate, wie im Abschnitt A.1.6 beschrieben, erstellt. Durch diese Darstellung können weitere Aussagen über die innere Struktur der Oberflächenschichten und ihre Temperaturabhängigkeit gemacht werden. Des Weiteren lassen sich die Oberflächenaggregate durch die Darstellung der *HEAD*-Segmentdichte in zwei Teilschichten zerlegen.

Abb. 5.15 a zeigt die Temperaturabhängigkeit des *HEAD*-Segmentdichteprofiles. Im Gegensatz zu den dichten Schichten bei tiefen Temperaturen weisen die Aggregate bei höheren Temperaturen auch Kopfsegmente im Inneren der Aggregate auf. Jedoch konnte nicht die gesamte Kopfdichte zwischen den beiden Maxima auf *HEAD*-Segmente im Inneren der Schicht zurückgeführt werden, da auch die Ränder der Löcher, welche bei hohen Temperaturen verstärkt auftreten, von Kopfsegmenten abgeschirmt werden. Die visuelle Auswertung der Konfigurationen zeigte jedoch durchaus auch *HEAD*-Segmente im Inneren der Oberflächenaggregate bei hohen Temperaturen. Aus dem Verhältnis der Segmentdichten der beiden Maxima

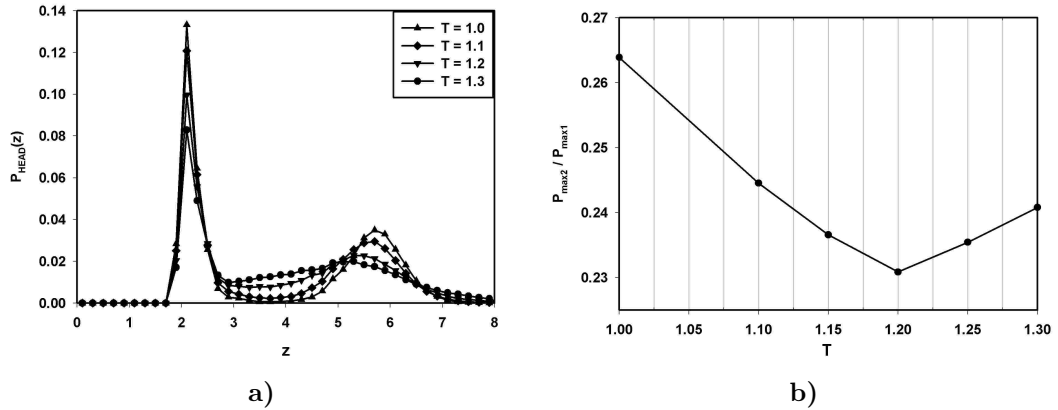


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Strukturen am Anfang der Kompaktierung der Strukturen.

- a) Darstellung des normierten *HEAD*-Dichteprofiles entlang der Schichtnormalen für verschiedene Temperaturen.
- b) Verhältnis der beiden Maximalwerte der Segmentdichte als Funktion der Temperatur.

des *HEAD*-Dichteprofiles lässt sich der Unterschied der Strukturen ober- und unterhalb der kritischen Temperatur nochmals belegen. Die in **Abb. 5.15 b** gezeigte Darstellung dieses Verhältnisses zeigt einen fallenden Temperaturverlauf bis zur kritischen Temperatur von $T_c^* = 1.19$. Danach steigt das Verhältnis proportional zur Temperatur.

Die Struktur der Aggregate verändert sich mit steigender Konzentration nur noch wenig. Wie in **Abb. 5.16 a–c** ersichtlich, wird die Schicht im Laufe der Kompaktierung etwas dicker. Diese Änderung der Schichtdicke läuft, im Gegensatz zu Gittersimulationen [10], kontinuierlich ab, es kann keine scharfe Umwandlung beob-

achtet werden. Die Dicke der Schicht ändert sich hauptsächlich während der Kompaktierung der Bischicht. Im Plateaubereich der Isothermen bleibt die Schichtdicke konstant.

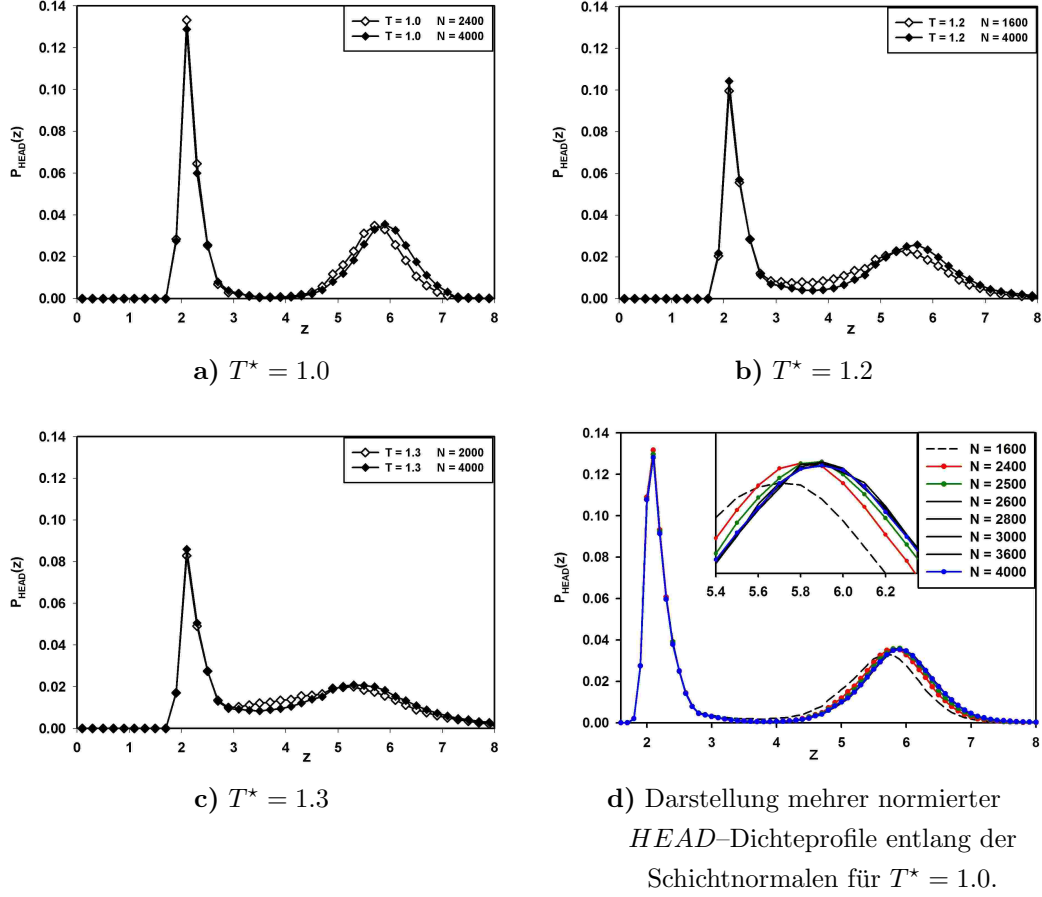


Abbildung 5.16: Normierte *HEAD*-Dichteprofile entlang der Schichtnormalen für unterschiedliche Temperaturen. In den Diagrammen **a–c** liegt die Kurve mit den umrandeten Symbolen am Anfang des Kompaktierungsbereiches. Die zweite Kurve befindet sich bei $N_m = 4000$ im Plateaubereich der Isothermen. **d** repräsentiert ausgewählte *HEAD*-Dichteprofile entlang der Adsorptionsisothermen bei $T^* = 1.0$.

Von den in **Abb. 5.16 d** gezeigten Kopfdichteprofilen liegt die Simulation mit einer Molekülanzahl von $N_m = 1600$ im Koexistenzbereich. $N_m = 2400$ und $N_m = 2500$ liegen im Bereich der Kompaktierung. Simulationen mit höheren Molekülanzahlen repräsentieren den Plateaubereich der Adsorptionsisothermen. Von den Darstellungen dieser *HEAD*-Dichteprofile wurde nur eine Kurve hervorgehoben, da die anderen einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen.

Für geschlossene Bischichten ist es möglich die Schichtdicke h der Oberflächenaggregate auf zwei unterschiedliche Arten zu bestimmen. Ausgehend vom *HEAD*-Dichteprofil kann die mittlere Schichtdicke h aus der z -Koordinate des zweiten

Maximums unter Berücksichtigung der Lage der Oberflächenschicht bestimmt werden. Aus dem arithmetischen Mittel aller Werte des Höhenprofils der Oberflächenaggregate $h(x, y)$ (Abschnitt A.1.5) kann ebenfalls eine mittlere Schichtdicke h der Oberflächenaggregate ermittelt werden. Da in diesen Mittelwert auch eventuell auftretende Löcher in der Adsorptionsschicht eingehen, ist die so bestimmte Schichtdicke tendenziell zu niedrig. Für die reduzierte Temperatur $T^* = 1.0$ wurde aus dem *HEAD*-Dichteprofil eine Schichtdicke $h = 4.9\sigma$ bestimmt. Aus dem Höhenprofil wurde aus den selben Konfigurationen ein Wert von $h = 4.73\sigma$ ermittelt.

Tabelle 5.4: Schichtdicke im Plateaubereich

T^*	Schichtdicke h aus dem Kopfdichteprofil	Schichtdicke h aus dem Höhenprofil $h(x, y)$
1.00	4.90σ	4.73σ
1.10	4.80σ	4.63σ
1.20	4.65σ	4.52σ
1.25	4.50σ	4.39σ
1.30	4.30σ	4.03σ

Um Aussagen über die Eigenschaften der beiden Teilschichten einer Bilschicht treffen zu können, ist es notwendig, die Strukturen sinnvoll in die Teilschichten zu unterteilen. Im vorliegenden Fall wurde das lokale Minimum, zwischen den beiden Maxima in der *HEAD*-Dichteverteilung als Kriterium gewählt. Als Resultat ergibt sich dann ein z -Wert, der die Kopfsegmente der oberen von denen der unteren Teilschicht trennt. **Abb. 5.17** zeigt diese Einteilung für zwei Temperaturen. Die ermittelten Eigenschaften der Moleküle können nun über die z -Koordinate ihrer Kopfsegmente der entsprechenden Teilschicht zugeordnet werden. Im Folgenden wird die Doppelschicht in eine Teilschicht *A* und eine Teilschicht *B* eingeteilt. Die Köpfe der Schicht *A* befinden sich nahe der Oberfläche, während die Kopfsegmente der Teilschicht *B* zur Lösung hin orientiert sind.

Der Symmetrieparameter P_{sym} der Bilschicht ergibt sich nun als Quotient aus der Anzahl der Moleküle in Teilschicht *B* und der Anzahl der Moleküle in Teilschicht *A*. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* ist, wie in **Abb. 5.18** zu sehen, immer eine größere Molekülanzahl in der unteren Teilschicht *A* zu finden, was bedeutet, dass $P_{sym} < 1$ ist. Nahe der kritischen Temperatur T_c^* ist $P_{sym} \approx 1$ wogegen oberhalb dieser Temperatur (z.B. $T^* = 1.3$) ein Symmetrieparameter von $P_{sym} > 1$ erhalten wird. Das ist darauf zurückzuführen, dass für Temperaturen $T^* < T_c^*$ Bilschichtstrukturen und für $T^* > T_c^*$ Netzwerke von Admicellen vorliegen. In der Bilschicht

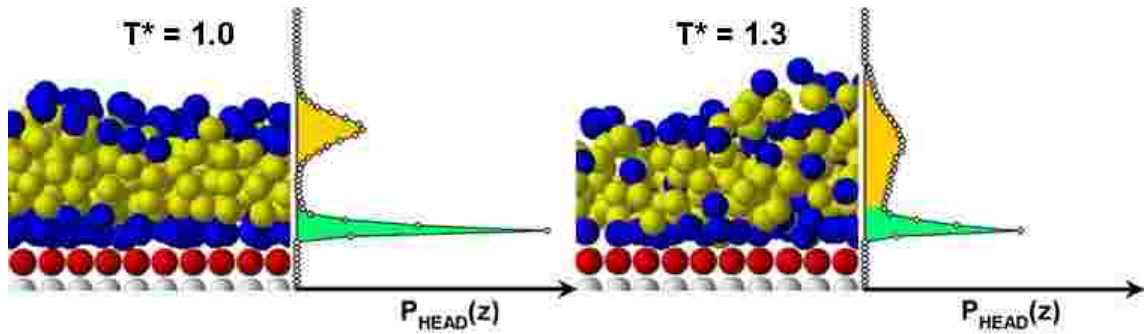


Abbildung 5.17: Einteilung der Oberflächenaggregate in die beiden Teilschichten anhand des Kopf-Dichteprofiles. Teilschicht A wurde im Dichteprofil grün und Teilschicht B orange eingefärbt.

ist dabei die Grundfläche der beiden Teilschichten gleich. Die Admicellen weisen hingegen oft eine größere Ausdehnung der Teilschicht B auf.

Der Orientierungs Ordnungsgrad S_o der beiden Teilschichten wurde, wie im Abschnitt A.1.7 beschrieben, bestimmt. Er stellt den Ensemblemittelwert des zweiten Legendre-Polynoms $P_2(\cos \theta)$ des Winkels θ zwischen den Kopf-Schwanz-Vektoren und der Oberflächennormalen dar. Wie in **Abb. 5.19** zu sehen ist, weist die untere Teilschicht immer einen höheren Orientierungs Ordnungsgrad auf. Die Moleküle

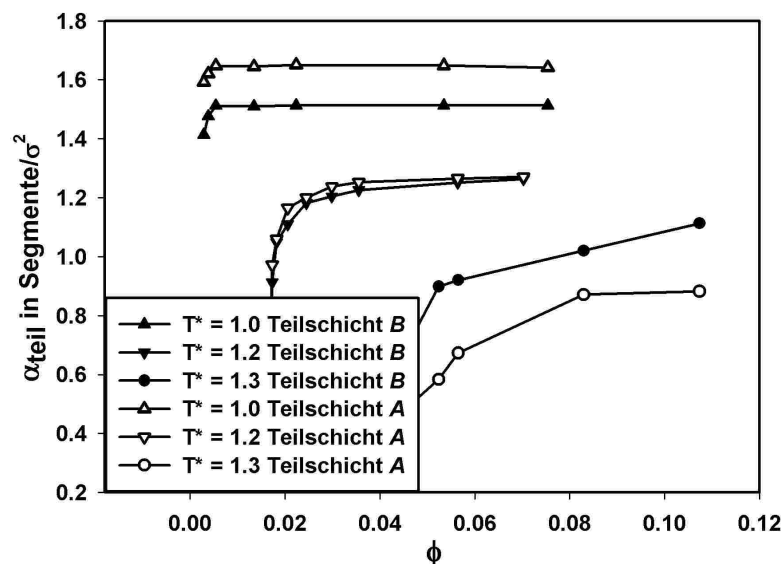


Abbildung 5.18: Oberflächenkonzentration der Teilschichten α_{teil} für unterschiedliche Temperaturen $T^* = 1.0, 1.2$ und 1.3 .

in Schicht A sind in den Bischichtstrukturen ($T^* < T_c^*$) dichter gepackt, da sich ihre Köpfe in einem engen Bereich nahe der adsorbierenden Oberfläche befinden. Der Bereich unterhalb dieser *HEAD*-Schicht wird durch die Oberflächensegmente

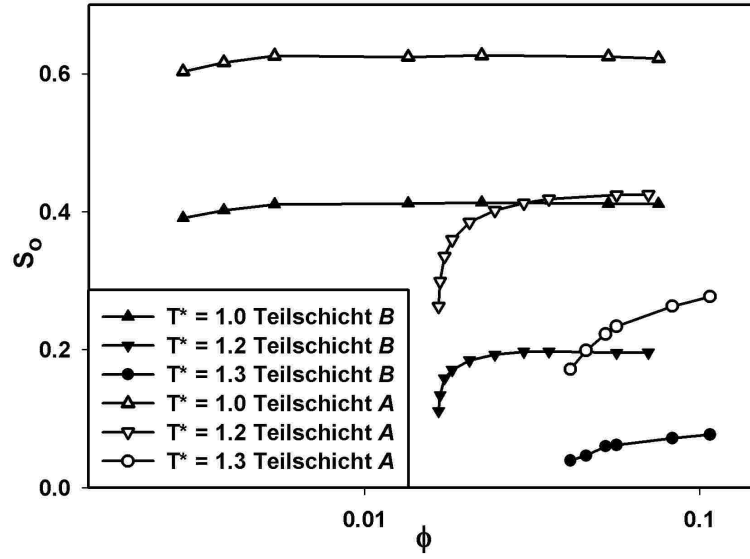


Abbildung 5.19: Orientierungsordnungsgrad S_o für die beiden Teilschichten bei den Temperaturen $T^* = 1.0, 1.2$ und 1.3 .

selbst blockiert. Ausgehend von dieser dichten Anordnung von Köpfen müssen sich alle Kettensegmente oberhalb der Kopfsegmente anordnen.

Die untere Teilschicht bildet zur Lösung hin eine unebene hydrophobe Oberfläche auf der die Teilschicht B adsorbiert ist. Durch die Undulation der Schichtoberfläche sind die Kopfsegmente der oberen Teilschicht weniger dicht gepackt. Dadurch steht den Molekülen dieser Teilschicht ein größerer Konfigurationsraum zur Verfügung, was sich unter anderem in einer geringeren Orientierungsordnung S_o der Moleküle widerspiegelt. So weist Teilschicht A , unabhängig von der Oberflächenkonzentration der Teilschichten α_{teil} , immer einen höheren Orientierungsordnungsgrad S_o als Teilschicht B auf. Auch für Temperaturen $T^* > T_c^*$ weist die Teilschicht B , durch ihre größere Ausdehnung und den größeren Konfigurationsraum der Moleküle, einen kleineren Orientierungsordnungsgrad S_o als Teilschicht A auf.

Die Hydrophobierung der Oberfläche A_{phob} wird maßgeblich von der oberen Teilschicht bestimmt. **Abb. 5.20** stellt die nach A.1.5 berechnete Hydrophobierung der Oberfläche A_{phob} für verschiedene Temperaturen dar. Niedrige Werte von A_{phob} bei hoher Oberflächenkonzentration α zeigen eine gute Abschirmung des hydrophoben Teils der adsorbierten Schicht durch die Köpfe der Teilschicht B . Temperaturen $T^* < 1.3$ weisen ein Maximum in der Hydrophobierung auf. Dieses tritt auf, wenn die gesamte Oberfläche mit Bilschichtstrukturen bedeckt ist. Mit steigender Kompaktierung sinkt die Hydrophobierung durch den Einbau von Molekülen in die Teilschicht B wieder ab.

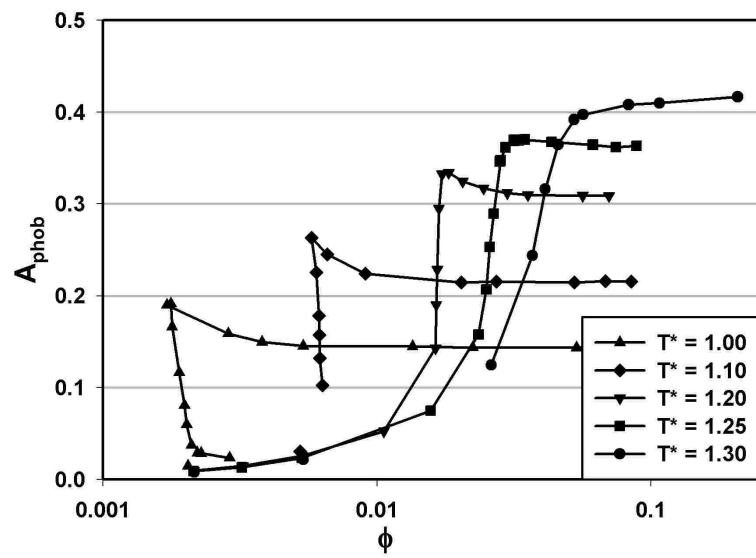


Abbildung 5.20: Hydrophobierung der Oberfläche A_{phob} für unterschiedliche Temperaturen. Der Bereich der Kompaktierung beginnt für $T^* < 1.3$ am Maximum der Hydrophobierung.

5.1.6 Diskussion der Zusammenhänge zwischen Form der Isotherme und Struktur der Adsorptionsschicht

Das große Interesse an der Adsorption von Molekülen an Feststoffoberflächen führte zu einer Reihe von Modellen, die diese Gleichgewichte beschreiben. Einige dieser Adsorptionsmodelle sind für die Adsorption von Tensiden anwendbar.

Existieren attraktive Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen, hängt die Adsorptionseenthalpie vom Bedeckungsgrad α_Θ ab. Solche Systeme können durch Fowler- oder Frumkin-Isothermen beschrieben werden. Hierbei wird der Name Fowler-Isotherme für die Adsorption aus der Gasphase und Frumkin-Isotherme für Fest-Flüssig-Grenzflächen gebraucht [27].

$$K \cdot \phi = \frac{\alpha_\Theta}{1 - \alpha_\Theta} \cdot \exp(-B \cdot \alpha_\Theta) \quad \begin{array}{ll} K & - \text{Proportionalitätsfaktor} \\ B & - \text{Parameter der lateralen Wechselwirkung} \end{array} \quad (5.7)$$

Es existieren noch eine Reihe ähnlicher Adsorptionsmodelle, wie zum Beispiel Hill-de Boer-, Damaskin-Parsons- oder Florry-Huggins-Isothermen [61, 62].

Neben diesen Adsorptionsmodellen gibt es auch Modelle, welche die Struktur der entstehenden Adsorbatstrukturen stärker berücksichtigen. So gehen Zhu *et al.* von einer Adsorption amphiphiler Moleküle in Form von Admicellen aus [4, 5]. Diese Admicellen bestehen aus einem einzelnen adsorbierten Molekül, welches mit einer Gleichgewichtskonstante K_1 an der Oberfläche adsorbiert, und $(N_{ads} - 1)$ weiteren Molekülen, die nicht in Wechselwirkung mit der Oberfläche stehen. Jedes adsorbierte Molekül ist dabei ein Zentrum für die Bildung einer Admicelle. Weitere Moleküle aggregieren dabei durch den hydrophoben Effekt. Dieses Gleichgewicht wird mit der Konstante K_2 beschrieben. Mit der Oberflächenkonzentration im Plateaubereich der Isothermen α_∞ und der Konzentration der Lösung ϕ ergibt sich nach [4]

$$\alpha = \frac{\alpha_\infty K_1 \phi \left(\frac{1}{N_{ads}} + K_2 \phi^{(N_{ads}-1)} \right)}{1 + K_1 \phi (1 + K_2 \phi^{(N_{ads}-1)})} \quad (5.8)$$

Aus den Ergebnissen der Simulationen mit $T^* = 1.30$ wurden durch eine Regression mit der Isothermengleichung (5.8) die Parameter dieser Gleichung ermittelt. Die Regression mit den Parametern $\alpha_\infty = 2.047$, $K_1 = 2.399$, $K_2 = 1.679 \cdot 10^6$ und $N_{ads} = 4.877$ ergibt einen Determinationskoeffizienten von $\mathbf{r}^2 = 0.996$ und ist in **Abb. 5.21** dargestellt.

Zhu *et al.* [4] gehen in ihrem Modell von Annahmen über die Adsorbatstrukturen aus, die im Widerspruch zu den Strukturen, die in den Simulationen beobachtet

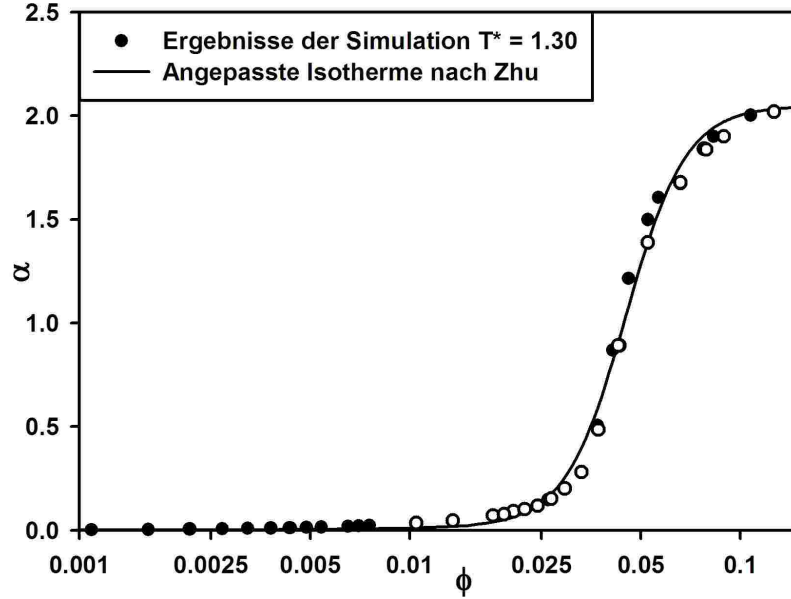


Abbildung 5.21: Adsorptionsisotherme für $T^* = 1.30$; Simulationen im NVT Ensemble werden durch gefüllte und μ VT Simulationen durch umrandete Symbole repräsentiert. Die durchgezogene Linie zeigt die Regression nach (5.8) mit den Parametern $\alpha_\infty = 2.047$, $K_1 = 2.399$, $K_2 = 1.679 \cdot 10^6$ und $N_{ads} = 4.877$.

wurden, stehen. Die durch die Anpassung ermittelte Admicellgröße $N_{ads} = 4.877$ konnte nicht bestätigt werden. Die Clustergrößenverteilung der adsorbierten Aggregate $P(N)_{ads}$ war in allen Bereichen der Isotherme monoton fallend, es trat keine ausgezeichnete Admicellgröße auf. Aus der Simulation erhaltene Aggregate stellten ebenfalls Admicellen dar, welche jedoch mit mehr als einer Kopfgruppe an der Oberfläche adsorbiert vorlagen. Da zwei unterschiedliche Modelle die gleiche Isothermenform liefern, kann von der Isothermenform nicht direkt auf die Struktur der Oberflächenaggregate geschlossen werden.

Ein weiteres Adsorptionsmodell stellt eine Weiterentwicklung der Frumkin–Fowler–Isotherme dar. Werden neben der Adsorption der Amphiphile auch laterale Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen berücksichtigt, kann dies zur zweidimensionalen Kondensation der Moleküle an der Oberfläche führen. Böhmer *et al.* führten dazu 2D–SCF* Berechnungen der Adsorption nichtionischer Tenside an hydrophilen Oberflächen durch [57,63,64]. Dabei wurden die Strukturen nicht nur in Richtung der Oberflächennormalen, sondern auch parallel zur Oberfläche berechnet. Die von Böhmer *et al.* dargestellten Segmentdichteprofile ähneln in ihrer Struktur denen der off-lattice Simulationsergebnisse (**Abb. 5.15 a**).

*self-consistent field theory

Auch ohne diese weiteren Verfeinerungen lassen sich die Simulationsergebnisse für $T^* = 1.30$ als eine Frumkin–Isotherme darstellen.

$$\phi = \frac{1}{K} \cdot \frac{\alpha_\Theta}{(1-\alpha_\Theta)} \cdot \exp\left(\frac{-B \cdot \alpha_\Theta}{T^*}\right) \quad \text{mit} \quad \alpha_\Theta = \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \quad (5.9)$$

Die Anpassung mit den Parametern $\alpha_\infty = 2.203$, $K = 3.158$ und $B = 4.764$ ergibt einen Determinationskoeffizienten von $r^2 = 0.987$ (**Abb. 5.22**).

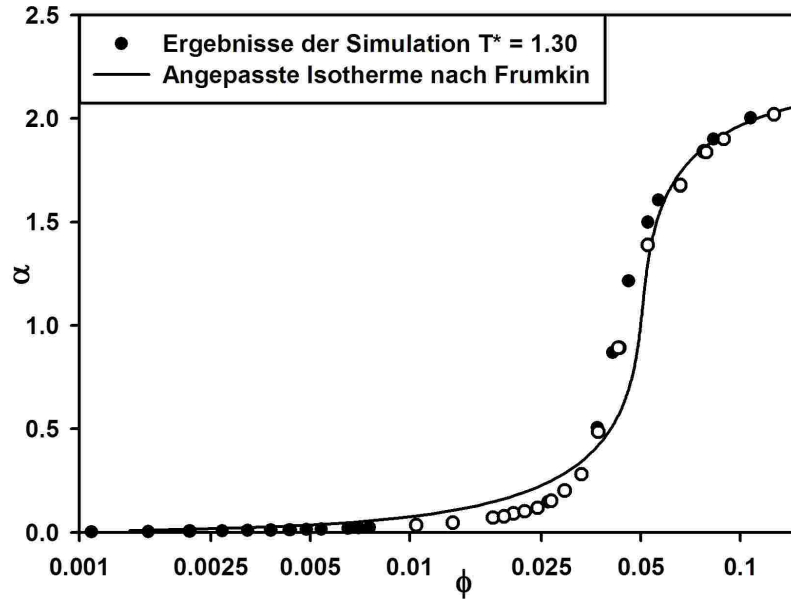


Abbildung 5.22: Adsorptionsisotherme für $T^* = 1.30$; Simulationen im NVT Ensemble werden durch gefüllte und μ VT Simulationen durch umrandete Symbole repräsentiert. Die durchgezogene Linie zeigt die Regression nach (5.9) mit den Parametern $\alpha_\infty = 2.203$, $K = 3.158$ und $B = 4.764$.

Ein Modell, das lediglich eine zweidimensionale Kondensation an der Oberfläche voraussetzt, kann den Verlauf der Adsorptionsisotherme oberhalb der kritischen Temperatur T_c^* gut wiedergeben. Eine weitere Übereinstimmung der zweidimensionalen Kondensation an der Oberfläche mit den Simulationsergebnissen stellt das Auftreten von Zweiphasengebieten in beiden Modellen dar. Für niedrige Temperaturen oder hohe Wechselwirkungsparameter B tritt auch bei Frumkin–Fowler–Isothermen die Koexistenz einer gasförmigen und einer kondensierten Oberflächenphase auf. Die senkrechte Linie schneidet die Frumkin–Isotherme in drei Punkten. Die beiden hierbei gebildeten Flächen sollen gleich groß sein. **Abb. 5.23** zeigt, dass sowohl die Isothermen des Frumkin–Fowler–Modells als auch die der off-lattice Simulationen eine ähnliche Form aufweisen. Oberhalb der kritischen Temperatur T_c^* zeigen die

Isothermen einen sigmoidalen Verlauf. Unterhalb der kritischen Temperatur tritt ein Koexistenzgebiet auf. Da oberhalb der CAC keine weiteren Moleküle adsorbiert werden, wurde in **Abb. 5.23 a** außerdem ein Plateaubereich konstruiert.

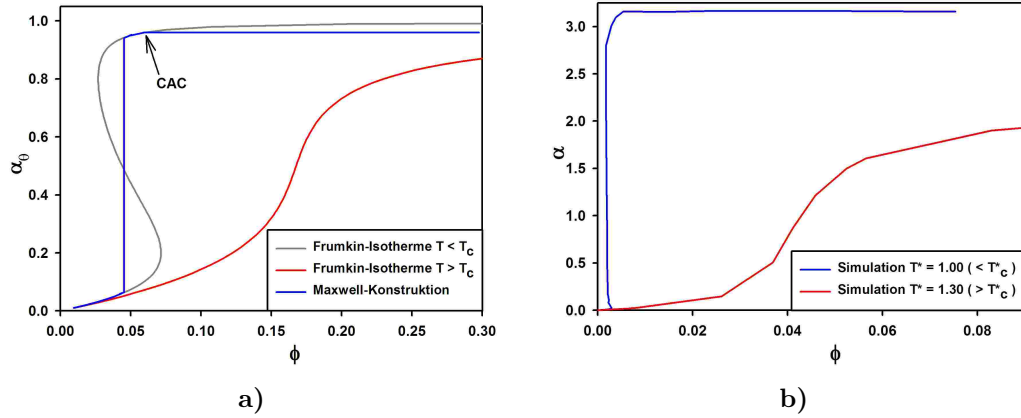


Abbildung 5.23: Vergleich des prinzipiellen Verlaufes der Frumkin–Fowler–Isothermen mit den Simulationsergebnissen.

a) Isothermenverlauf des Frumkin–Fowler–Modells

b) Simulationsergebnisse der off–lattice Simulationen

Die Ergebnisse der Simulationen stimmen grundsätzlich mit der zweidimensionalen Kondensation an der Oberfläche überein. Sowohl die Isothermenform als auch das Koexistenzgebiet bei niedrigen Temperaturen wird in beiden Modellen gefunden.

5.2 Adsorption an hydrophilen Oberflächen mit verschiedenen Adsorptionsenergien

5.2.1 Adsorption an homogenen Oberflächen

In den verschiedenen Anwendungsbereichen wird die Adsorption an unterschiedlichen Oberflächen ausgenutzt. Aus diesem Grund werden Adsorptionsexperimente meist an gut charakterisierten hydrophilen Oberflächen durchgeführt. Zu diesen gehören zum Beispiel oxidische Mineralien wie Korund, Quarz, Rutil und Glimmer [65, 66] oder technische Produkte wie Siliziumwafer. Um die Adsorbatstrukturen an diversen homogenen Oberflächen zu untersuchen, wurde der Energieparameter ε_{ad} der *HEAD-ADS*-Wechselwirkung variiert. Die Temperatur wurde mit $T^* = 1.00$ unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* konstant gehalten. Alle weiteren effektiven Wechselwirkungsparameter des Modells wurden beibehalten (**Tab. 5.1**). Zu den Simulationen mit $\varepsilon_{ad} = -0.50$ wurden für fünf weitere Adsorptionswechselwirkungen $\varepsilon_{ad} = -0.25, -0.75, -1.00, -1.25$ und -1.50 Simulationen durchgeführt. Die Adsorptionsisothermen werden für größere Beträge des Energieparameters ε_{ad} zu geringeren Konzentrationen ϕ verschoben. **Abb. 5.24** zeigt die Adsorptionsisothermen für verschiedene Adsorptionsenergien ε_{ad} .

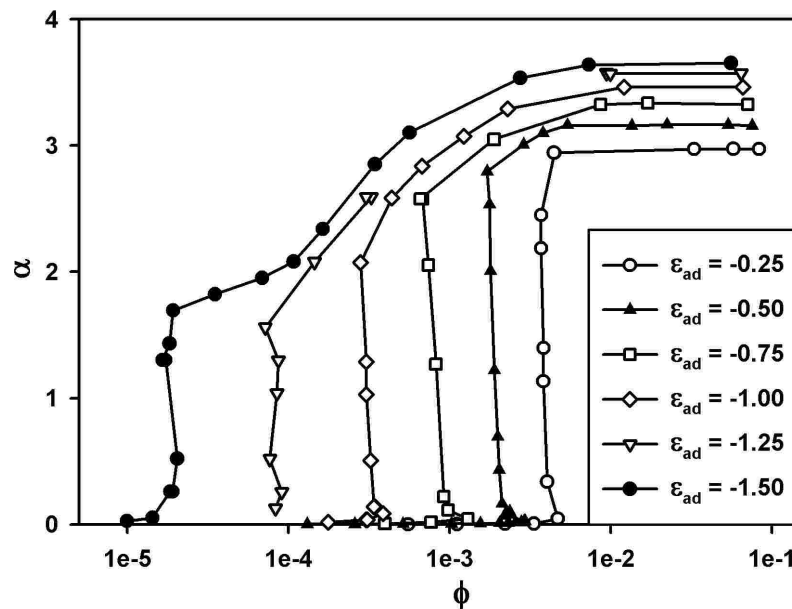


Abbildung 5.24: Adsorptionsisothermen für die Adsorptionswechselwirkung $\varepsilon_{ad} = -0.25, -0.50, -0.75, -1.00, -1.25$ und -1.50 .

Des Weiteren sieht man, dass sich mit zunehmendem Betrag des Energieparameters

ε_{ad} die Isothermenform verändert. Bei kleinen Beträgen der Adsorptionswechselwirkung weist die Isotherme einen s-förmigen Verlauf auf. Adsorbierte Bischichtpatches werden mit steigender Konzentration ϕ zu geschlossenen Bischichten.

Für stark attraktive *HEAD-ADS*-Wechselwirkungen ($\varepsilon_{ad} = -1.50$) wird eine Adsorption in zwei Stufen beobachtet. **Abb. 5.25** zeigt einige Schnappschüsse der Simulationen mit starker Adsorption der Kopfsegmente $\varepsilon_{ad} = -1.50$. Bei kleinen Konzentrationen ϕ bilden sich Monoschichtpatches, die im Gleichgewicht mit den gasanalog adsorbierten Molekülen stehen. An der Oberfläche adsorbierte Cluster von Molekülen, deren Kopfgruppen an der Oberfläche adsorbiert sind und deren hydrophobe Ketten zur Lösung hin nicht abgeschirmt werden, nennt man Hemimicelle [21, 67] oder Monoschichtpatch. Diese Hemimicellen behalten mit steigender Konzentration ihre Monoschichtstruktur bei, bis die gesamte Oberfläche von einer Monoschicht bedeckt ist (**Abb. 5.25 a–d**). Auf der hydrophoben Oberfläche der Monoschicht lagern sich nur vereinzelte Moleküle an, da die Adsorption der Kopfgruppe bei stark attraktiven *HEAD-ADS*-Wechselwirkungen, gegenüber der hydrophoben Wechselwirkung energetisch bevorzugt wird. Erst nachdem die Oberfläche mit einer dichten Monoschicht bedeckt ist, adsorbieren weitere Moleküle der Teilschicht *B* an der hydrophoben Oberfläche der Monoschicht (Teilschicht *A*). Im Plateaubereich der Adsorptionsisothermen liegt eine asymmetrische Bischicht auf der Oberfläche vor (**Abb. 5.25 h**).

Das Auftreten dieser beiden Strukturen (Monoschicht und Bischicht) können als zwei Stufen in der Adsorptionsisotherme beobachtet werden. Liegen Hemimicellen auf der Oberfläche vor, ist die Konzentration der Lösung ϕ sehr klein, da die Konfigurationen an der Oberfläche energetisch günstiger sind. Liegt eine geschlossene Monoschicht auf der Oberfläche vor, beginnt mit weiterem Ansteigen der Tensidkonzentration ϕ die Bildung einer Bischicht. Der Beginn dieser Bischichtbildung kann als zweiter Wendepunkt der Adsorptionsisothermen beobachtet werden. Von diesem Punkt an stehen größtenteils Moleküle der Teilschicht *B* mit der Lösung im Gleichgewicht, was ein Ansteigen der Konzentration ϕ zur Folge hat. Erst nachdem auch die zweite Teilschicht gesättigt ist, steigt die Konzentration ϕ weiter an.

Isothermen mit einem zusätzlichen Wendepunkt wurden experimentell für die Adsorption kationischer Tenside an Quarz [68, 69, 70, 71], Zellulose [72] und Tonmineralen [73] gemessen. Auch nichtionische Tenside können einen solchen Isothermenverlauf bei der Adsorption an Kaolin zeigen [65]. Die simulierten Strukturen sind gut mit den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen kompatibel [68, 63]. Die elektrophoretische Mobilität von Quarzpartikeln strebt gegen Null, sobald die Oberfläche der Partikel komplett mit kationischen Tensiden bedeckt ist. Die kationi-

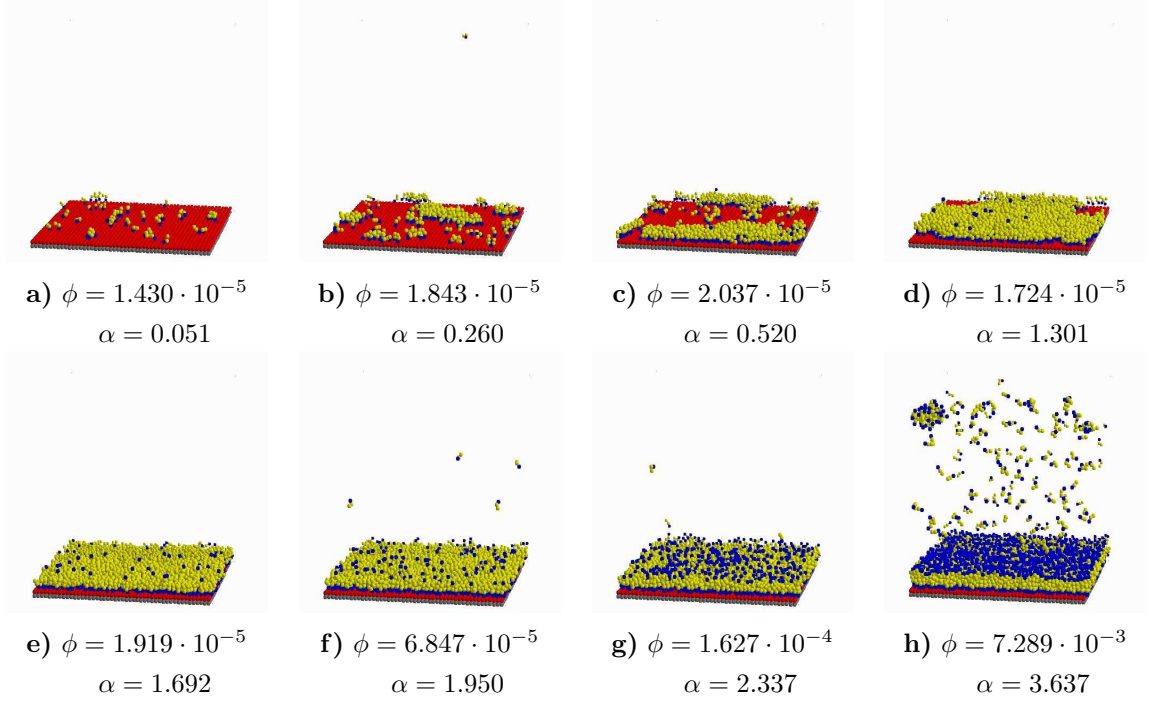


Abbildung 5.25: Schnappschüsse der Simulationsbox für einige Punkte der Adsorptionsisothermen mit stark attraktiven *HEAD-ADS*-Wechselwirkungen $\varepsilon_{ad} = -1.50$; **a–d** zeigen unterschiedlich große Hemimicellen bei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen α . **e** zeigt eine geschlossene Monoschicht. **e–h** zeigen die Bischichtbildung ausgehend von einer Monoschicht. In **h** wird die Struktur der Bischicht oberhalb der CAC gezeigt.

schen Kopfgruppen kompensieren die negative Oberflächenladung der Quarzpartikel. Die Oberflächenladung wird mit steigender Tensidkonzentration positiv, was auf die Bildung einer Bischicht schließen lässt. Auch die entstandenen Strukturen wurden von Somasundaran *et al.* [74, 21] und Böhmer *et al.* [63, 64] im Rahmen des **reverse orientation models** diskutiert.

Da sich bei hohen Amphiphilkonzentrationen (im Bereich der CAC) immer eine Bischicht bildet, wurde die der Symmetrieparameter P_{sym} für kleine Mono- bzw. Bischichtpatches und für geschlossene Bischichten oberhalb der CAC bestimmt. **Abb. 5.26** zeigt Querschnitte von Schnappschüssen kleiner Oberflächenaggregate. Wenn ε_{ad} variiert wird können von Hemimicellen (Monoschichtpatches) über asymmetrische Bischichtpatches bis zu symmetrischen Bischichtpatches viele Zwischenstrukturen beobachtet werden.

Bei niedrigen Adsorptionswechselwirkungen ($\varepsilon_{ad} = -0.25$) werden sehr locker an die Oberfläche gebundene Aggregate vorgefunden. Die Kopfdichteprofile $P_{HEAD}(z)$ der kleinen Oberflächenaggregate und für die Bischichten oberhalb der CAC werden in **Abb. 5.27** gezeigt.

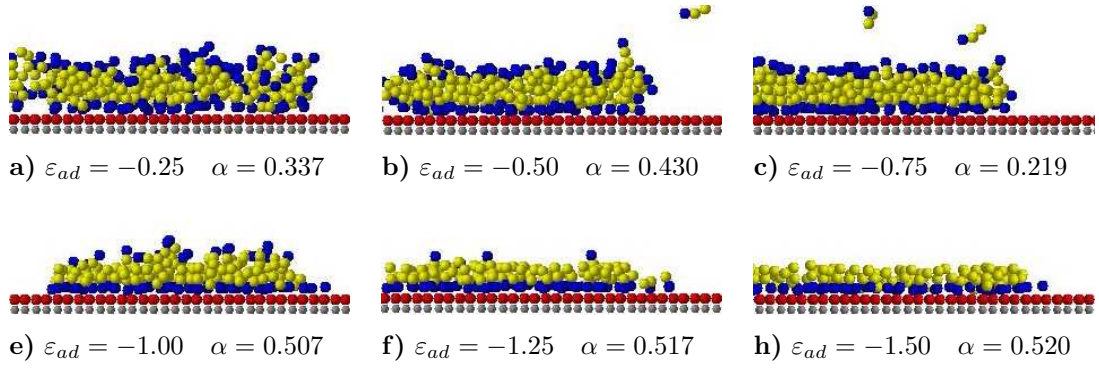


Abbildung 5.26: Querschnitte von Schnappschüssen kleiner Oberflächenaggregate;

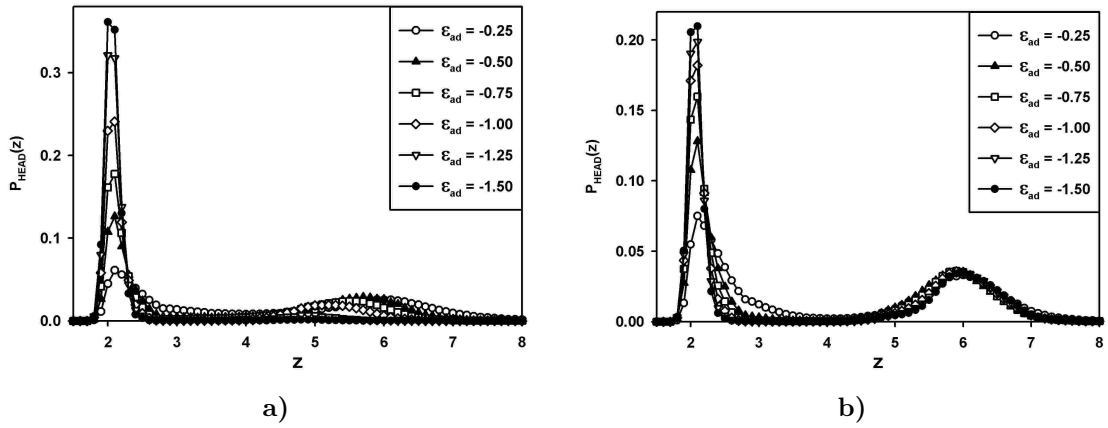


Abbildung 5.27: Normiertes Kopfdichteprofil $P_{HEAD}(z)$ entlang der z -Achse für verschiedene Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad}

a) für kleine Oberflächenaggregate

b) für geschlossene Bischichten oberhalb der CAC

Des Weiteren erkennt man die größere Asymmetrie der kleineren Oberflächenaggregate. Dies wird auch in **Abb. 5.28** deutlich.

In **Abb. 5.27 b)** ist außerdem zu erkennen, dass die Struktur der Teilschicht B oberhalb der CAC nur sehr wenig von der Adsorptionswechselwirkung ε_{ad} abhängt. Um dies zu verdeutlichen, werden in **Abb. 5.29** die Oberflächenkonzentration der Teilschichten α_{teil} für unterschiedliche Adsorptionswirkungen ε_{ad} gezeigt. Die Oberflächenkonzentration der Teilschichten B bleibt für verschieden starke $HEAD$ - ADS -Wechselwirkungen ε_{ad} nahezu konstant. Die Adsorptionswechselwirkung ε_{ad} hat einen starken Einfluss auf die Oberflächenkonzentration der Teilschichten A . Je höher der Betrag von ε_{ad} ist, desto mehr Moleküle befinden sich in der Teilschicht A .

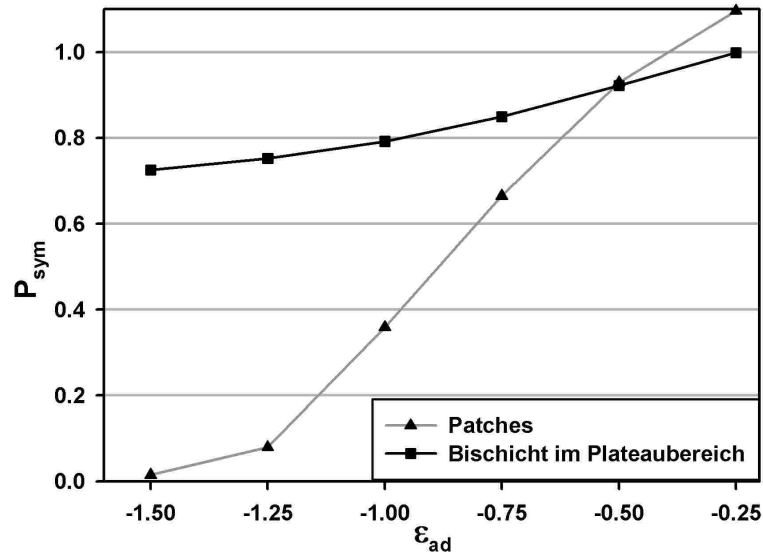


Abbildung 5.28: Abhängigkeit des Symmetrieparameters P_{sym} von der Adsorptionswechselwirkung ϵ_{ad} für kleine Oberflächenaggregate und geschlossene Bilschichten oberhalb der CAC

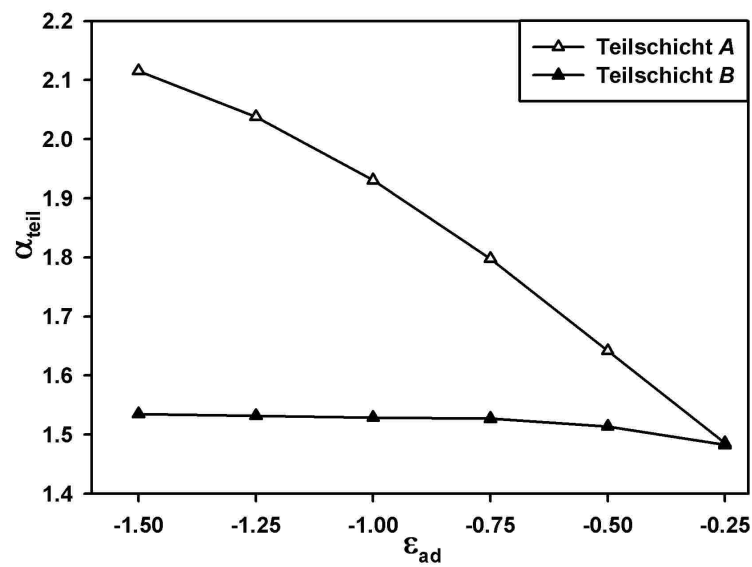


Abbildung 5.29: Oberflächenkonzentration der beiden Teilschichten A und B für geschlossene Bilschichten oberhalb der CAC

Auch der Orientierungsordnungsparameter S_o der Teilschicht A hängt von der Stärke der $HEAD-ADS$ -Wechselwirkung ε_{ad} ab. Ein hoher Betrag der $HEAD-ADS$ -Wechselwirkung ε_{ad} hat eine hohe Oberflächenkonzentration α_{teil} der Teilschicht A zur Folge, was zu einer dichteren Packung der Moleküle und dadurch zu einem höheren Orientierungsordnungsgrad S_o führt. **Abb. 5.30** zeigt die Orientierungsordnungsparameter S_o der beiden Teilschichten für die verschiedenen Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad} . Der Orientierungsordnungsparameter S_o der Teilschicht B hängt kaum von ε_{ad} ab. Im Plateaubereich der Isothermen liegen alle Werte für $S_o(A)$, mit Ausnahme der niedrigsten Adsorptionswechselwirkung $\varepsilon_{ad} = -0.25$, auf einem Niveau. Die bei $\varepsilon_{ad} = -0.25$ gebildeten Strukturen weisen eine zu schwache Adsorption an der Oberfläche auf. Diese Strukturen unterscheiden sich damit qualitativ von denen mit größeren Beträgen der Adsorptionswechselwirkung $\varepsilon_{ad} < -0.25$. Experimentelle Untersuchungen der Flotationsgeschwindigkeit, der Flotationsaus-

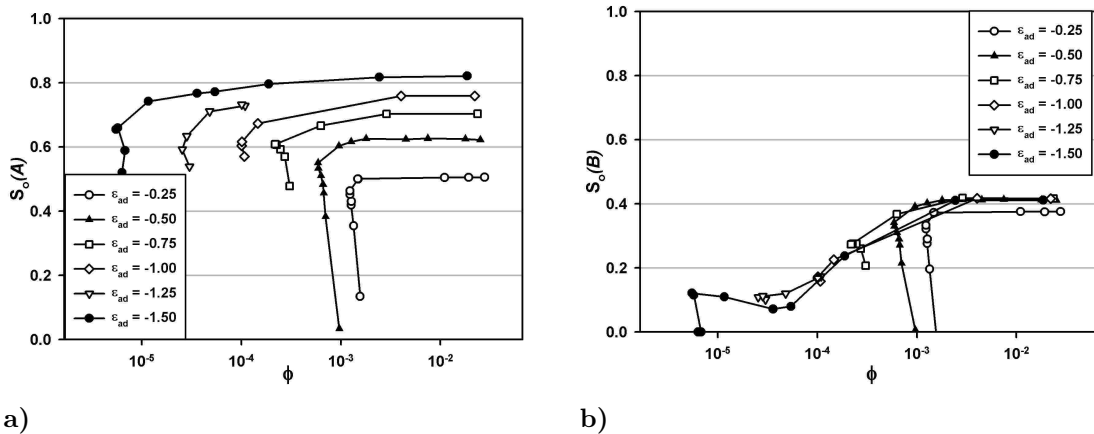


Abbildung 5.30: Orientierungsordnungsparameter S_o der beiden Teilschichten für verschiedene Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad}
a) Orientierungsordnungsparameter $S_o(A)$ der Teilschicht A
b) Orientierungsordnungsparameter $S_o(B)$ der Teilschicht B

beute und des Kontaktwinkels weisen auf ein Maximum der Hydrophobierung der untersuchten Partikel bei einer bestimmten Konzentration hin [75, 76, 77, 78, 79]. Die Simulationen zeigen, dass der Maximalwert der Hydrophobierung mit steigendem Betrag der $HEAD-ADS$ -Wechselwirkung ε_{ad} zunimmt. Die Lage des Maximums verschiebt sich dabei zu niedrigeren Konzentrationen ϕ . Bei hohen Tensidkonzentrationen ϕ im Plateaubereich der Adsorptionsisothermen erreicht die Hydrophobierung A_{phob} einen Sättigungswert. Dieser Wert ist für alle Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad} annähernd gleich, weil sich die Strukturen der Teilschichten B für unterschiedliche ε_{ad} im Sättigungsbereich gleichen. **Abb. 5.31** zeigt die Hydrophobierung der Oberfläche A_{phob} als Funktion der Tensidkonzentration ϕ für die untersuchten Ad-

sorptionswechselwirkungen ε_{ad} .

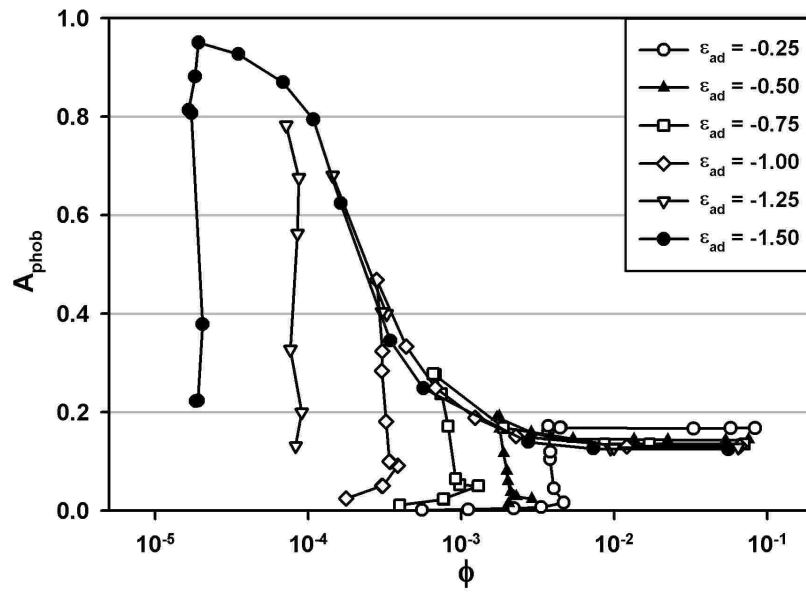


Abbildung 5.31: Hydrophobierung der Oberfläche A_{phob} als Funktion der Tensidkonzentration ϕ für die untersuchten Adsorptionswechselwirkungen $\varepsilon_{ad} = -0.25, -0.75, -1.00, -1.25$ und -1.50

5.3 Adsorption an heterogenen Oberflächen

5.3.1 Adsorption an Oberflächen mit Bereichen unterschiedlicher Adsorptionsenergie

Der sigmoidale Verlauf vieler Adsorptionsisothermen kann auch unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* durch Heterogenitäten der verwendeten Adsorbentien erklärt werden. Cases *et al.* [80] zeigen, dass durch eine Berücksichtigung von Domänen mit unterschiedlicher Adsorptionsenergie und einer zweidimensionalen Kondensation an der Oberfläche die prinzipielle Isothermenform gut wiedergegeben werden kann. Als Domäne wird eine homogene Teilfläche der Oberfläche bezeichnet. Unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* tritt dann die Phasenkoexistenz an der Oberfläche über den einzelnen Domänen bei verschiedenen Tensidkonzentrationen ϕ auf. Bei niedrigen Tensidkonzentrationen ϕ aggregieren die Amphiphile auf den Domänen mit der höchsten Adsorptionswechselwirkung ε_{ad} , mit steigender Konzentration ϕ setzt die Aggregation auch auf Domänen geringerer Adsorptionsenergie ein.

Die so entstandenen Isothermen zeigen statt einer Phasenumwandlung an der gesamten Oberfläche (Region IIb) mehrere Phasenumwandlungen bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen ϕ . Die Adsorptionsisotherme weist dann mehrere Regionen starken Anstiegs auf. Besteht die Oberfläche aus vielen kleinen Domänen mit unterschiedlichen Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad} , werden auch diese kleinen Stufen in der Adsorptionsisotherme nicht mehr beobachtet [80]. Experimentell werden die Punkte der Adsorptionsisothermen meist als Mittelwerte der Adsorption an nicht identischen Oberflächen ermittelt, indem für jede Messung eine neue Oberfläche, mit unterschiedlicher Domänenverteilung, benutzt wird [81].

Um diesen Sachverhalt zu prüfen, wurde für jede Konzentration ϕ die mittlere Oberflächenkonzentration α als lineare Überlagerung* von vier Adsorptionsisothermen berechnet. Dazu wurden die Isothermen der homogenen Oberflächen mit der Adsorptionswechselwirkung $\varepsilon_{ad} = -0.5, -0.75, -1.0$ und -1.5 verwendet. Die resultierende Isotherme entspricht demnach einer aus vier gleichen Domänen aufgebauten Oberfläche. Eine entsprechende Oberfläche aus vier gleich großen, quadratischen Domänen wurde erstellt. Die Anordnung der Domänen wird in **Abb. 5.33** deutlich. Mit dieser heterogenen Oberfläche wurden Simulationen bei $T^* = 1.0$ durchgeführt. Die simulierte Adsorptionsisotherme für die heterogene Oberfläche kann nun mit einer Isotherme, die aus Isothermen für homogene Oberflächen mit unterschiedlicher Adsorptionswechselwirkung ε_{ad} errechnet wurde, verglichen werden. Beide Adsorptionsisothermen werden in **Abb. 5.32** dargestellt.

*gewichtete lineare Superposition

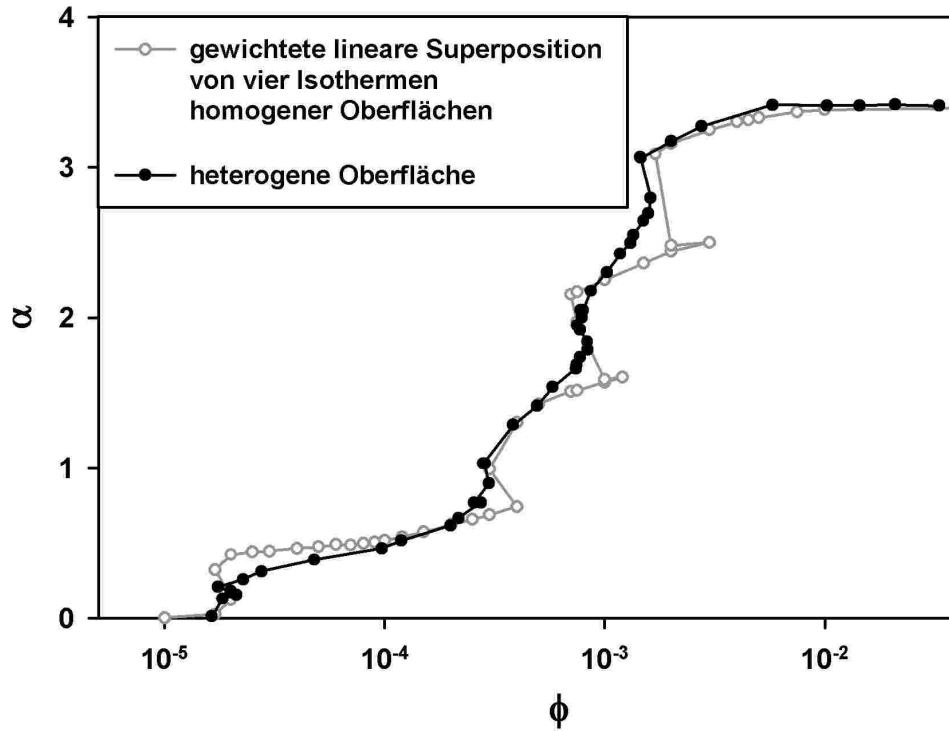


Abbildung 5.32: Adsorptionsisothermen ($T^* = 1.0$) für heterogene Oberflächen mit vier Domänen unterschiedlicher Adsorptionswechselwirkung $\varepsilon_{ad} = -0.5, -0.75, -1.0$ und -1.5 ; Die lineare Superposition der Isothermen für homogene Oberflächen wird grau und die Simulationsergebnisse für die heterogenen Oberfläche schwarz dargestellt.

Auch eine Heterogenität von vier Domänen mit verschiedenen Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad} liefert schon in der Superposition der homogenen Oberflächen einen sigmoidalen Verlauf. Es treten jedoch immer noch Bereiche mit negativem Anstieg der Adsorptionsisotherme, für die Koexistenz der Schichtpatches und der gasanalog adsorbierten Phase, auf.

Bei der Simulation der Adsorption auf der zusammengesetzten Oberfläche wird das Zweiphasengebiet durch zusätzliche Randeffekte zwischen den Domänen verkleinert. Die Aggregation der Moleküle beginnt an der Domäne mit dem höchsten Betrag der Adsorptionswechselwirkung. Für höhere Amphiphilkonzentrationen adsorbieren die Moleküle mit der Reihenfolge steigender Adsorptionswechselwirkung ε_{ad} , an den anderen Domänen. Die Aggregate auf den Domänen mit stärker attraktiven *HEAD-ADS*-Wechselwirkungen dehnen sich dabei weiter auf der Oberfläche aus. Da sich keine neuen Schichtpatches bilden, werden die Regionen mit negativem Anstieg der Adsorptionsisotherme kleiner. Die Oberflächenaggregate über der heterogenen Oberfläche werden in **Abb. 5.33** für verschiedene Oberflächenkonzentrationen gezeigt.

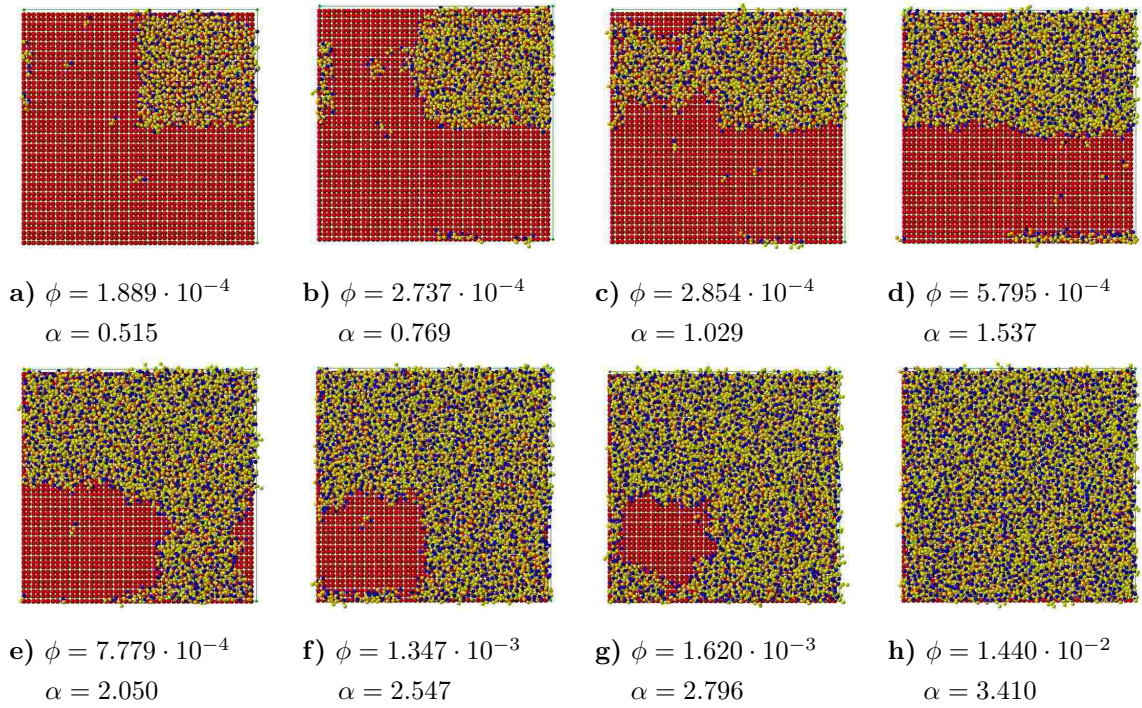


Abbildung 5.33: Schnappschüsse von Oberflächenaggregaten über der heterogenen Oberfläche; die rechte obere Domäne weist die stärkste *HEAD-ADS*-Wechselwirkung ($\varepsilon_{ad} = -1.50$) auf. Links oben $\varepsilon_{ad} = -1.00$; rechts unten $\varepsilon_{ad} = -0.75$; links unten $\varepsilon_{ad} = -0.50$;

Die von Cases *et al.* [81, 80] vorgeschlagene Interpretation, Stufen in der Isotherme von Tetradecylammoniumchlorid auf Biotit als eine Adsorption auf einer heterogenen Oberfläche zu betrachten, kann durch die Ergebnisse der Simulationen unterstützt werden. Auf stark heterogenen Oberflächen können demnach auch unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* sigmoidale Adsorptionsisothermen gemessen werden.

5.3.2 Heterogene Oberflächen mit hydrophilen und hydrophoben Bereichen

Es gibt eine Reihe von Oberflächen, die aus hydrophilen und hydrophoben Bereichen bestehen. Einige Werkstoffe [82] und Oberflächen biologischer Zellen [13] weisen eine Verteilung von hydrophilen und hydrophoben Bereichen der Oberfläche auf. Solche Muster lassen sich auch künstlich durch Verfahren wie Mikrolithografie, nanowriting, Reorganisation von bakteriellen Proteinen oder auch Adsorption synthetischer Moleküle herstellen [83, 84, 85].

Die Oberflächen von Siliziumwafern lassen sich zum Beispiel durch Funktionalisierung mit Methylgruppen lokal hydrophobisieren. Auch schaltbare Strukturen, deren Domänen sich abhängig vom pH-Wert hydrophil oder hydrophob verhalten, wurden hergestellt [86]. Die Größe der erzeugten Strukturen unterscheidet sich bei den verschiedenen Verfahren. So sind lithografisch hergestellte Strukturen meist einige μm groß, wogegen sich durch Assoziation von natürlichen oder synthetischen Molekülen Strukturen im Bereich einiger nm erzeugen lassen.

Die Adsorption von Polymeren an heterogenen Oberflächen wurden von Fleer *et al.* [87] mit der self-consistent field lattice theory und von Balazs *et al.* [88] mit Gitter-Monte-Carlo-Simulationen untersucht. Der Eigenschaften von adsorbierten Aggregaten amphiphiler Moleküle an heterogenen Oberflächen wurden von Reimer *et al.* [10, 89] und Zhang *et al.* [90] mit Gitter-Monte-Carlo-Simulationen bestimmt. Um detaillierte Aussagen zur Struktur der Adsorptionsschicht zu gewinnen, wurde die Adsorption von Tensiden an hydrophilen (hydrophoben) Substraten mit einzelnen hydrophoben (hydrophilen) Teilgebieten untersucht. Die hydrophilen Domänen bestehen aus *ADS*-Segmenten, während die hydrophoben Domänen aus Kettensegmenten *SEG* aufgebaut sind. Die verwendeten Parameter entsprechen den in **Tab. 5.1** aufgelisteten Werten. Die Simulationen wurden für drei Temperaturen in einem Konzentrationsbereich durchgeführt, in dem die heterogene Oberfläche gesättigt sein sollte ($N_m = 3000$) und somit keine Konkurrenz der Adsorption zwischen hydrophilen und hydrophoben Domänen auftritt. Unter den verwendeten Bedingungen wird die CAC, wie in **Tab. 5.2** angegeben, für alle drei Temperaturen überschritten. Homogene hydrophile Oberflächen adsorbieren die meisten Moleküle aus dem Lösungsvolumen. Mit $N_m = 3000$ Molekülen im System stellen sich über homogenen hydrophilen Oberflächen Konzentrationen ein, die für $T^* = 1.00$ dem 4.33 fachen, für $T^* = 1.20$ dem 1.19 fachen und für $T^* = 1.30$ dem 1.03 fachen der CAC entsprechen.

Um alle benötigten Größen zu erhalten, wurde zunächst die Adsorption an hydrophilen und hydrophoben homogenen Oberflächen untersucht. **Abb. 5.34** zeigt die beiden Adsorptionsisothermen für hydrophile und hydrophobe homogene Oberflächen bei $T^* = 1.00$. An homogenen hydrophoben Oberflächen wird für alle drei Tempera-

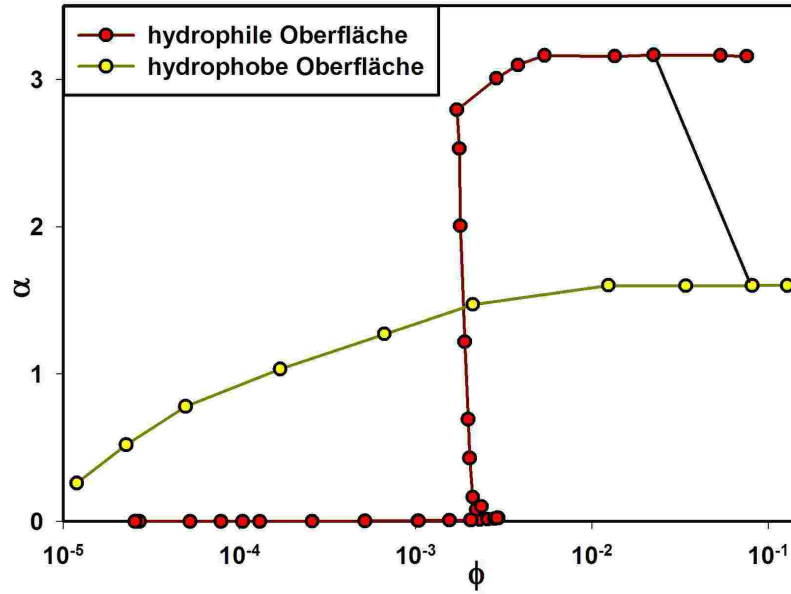


Abbildung 5.34: Adsorptionsisothermen für hydrophile und hydrophobe homogene Oberflächen; $T^* = 1.0$; Die beiden Punkte mit $N_m = 3000$ sind durch eine schwarze Linie verbunden.

turen eine adsorbierte Monoschicht beobachtet. Die hydrophoben Kettensegmente sind an der hydrophoben Oberfläche adsorbiert und die Kopfsegmente schirmen die Struktur zur Lösung hin ab. An homogenen hydrophilen Oberflächen liegt bei niedrigen Temperaturen ($T^* = 1.00$ und 1.20) eine adsorbierte Bilschicht vor. Bei höheren Temperaturen ($T^* = 1.30$) wird ein perkolierendes Netzwerk aus Admicellen an der Oberfläche gefunden.

Grenzen hydrophile und hydrophobe Oberflächenbereiche aneinander, werden die Strukturen über beiden Bereichen von den jeweils andersartigen Strukturen gestört. Der Einfluss dieser Störung auf die unterschiedlichen Aggregate wird im Folgenden untersucht.

Hydrophile Oberflächen mit hydrophoben Einzeldomänen

Die Kantenlänge der quadratischen Domänen wird zwischen $D_s = 1\sigma$ und $D_s = 24\sigma$ so gewählt, dass ein ganzzahliges Vielfaches von D_s die Länge L der Simulationsbox ergibt. **Abb. 5.35** zeigt die acht Oberflächen mit verschieden großen hydrophoben Einzeldomänen in hydrophiler Umgebung. Betrachtet man die Adsorption an der

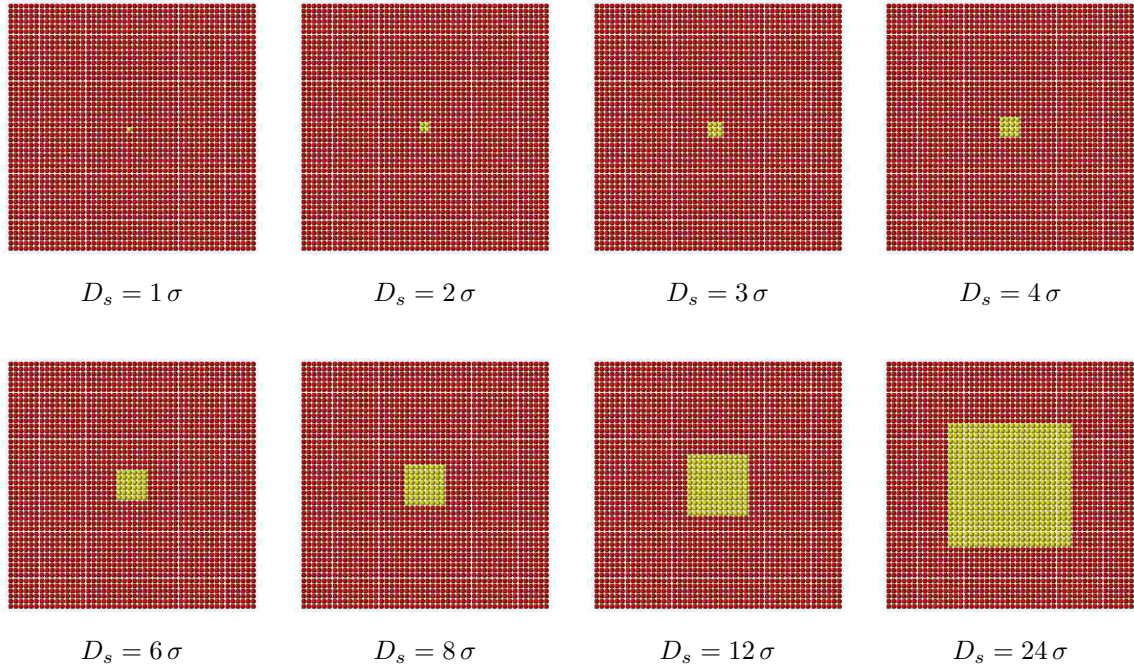


Abbildung 5.35: Darstellung der acht Oberflächen mit hydrophoben Einzeldomänen in hydrophiler Umgebung.

heterogenen Oberfläche als Mischung aus der Adsorption an homogenen Oberflächen, so lässt sich die resultierende Oberflächenkonzentration $\alpha(D_s)$ mit

$$\alpha(D_s) = \alpha_{id} + \Delta_{ex}\alpha \quad (5.10)$$

$$\alpha_{id} = x_{phob}\alpha_{phob,3000} + x_{phil}\alpha_{phil,3000} \quad (5.11)$$

beschreiben [89]. Dabei bezeichnen $\alpha_{phil,3000}$ und $\alpha_{phob,3000}$ die Oberflächenkonzentrationen für homogene Oberflächen. Die Flächenanteile der hydrophilen bzw. hydrophoben Domänen sind durch x_{phob} und x_{phil} gegeben. Der Ausdruck $\Delta_{ex}\alpha$ stellt einen integralen Exzess-Term der Oberflächenkonzentration dar, welcher die Abweichung vom Verhalten einer idealen Mischung (5.10) für die Adsorption von Tensiden an heterogenen Oberflächen beschreibt. Die relevanten Ergebnisse der Simulationen für homogene Oberflächen sind in **Tab. 5.5** zusammengefasst. **Abb. 5.36 b** zeigt, dass die Darstellung durch (5.10) zur Untersuchung kleiner Domänen nicht geeignet ist. Da selbst bei der größten untersuchten Einzeldomäne $D_s = 24\sigma$ die Ober-

Tabelle 5.5: Oberflächenkonzentrationen für die Adsorption von $N_m = 3000$ Molekülen an homogenen Oberflächen

T^*	$\alpha_{phil,3000}$ in seg/σ^2	$\alpha_{phob,3000}$ in seg/σ^2	α_{id} in seg/σ^2
1.00	3.165	1.601	2.534
1.20	2.484	1.397	1.735
1.30	1.606	1.311	1.459

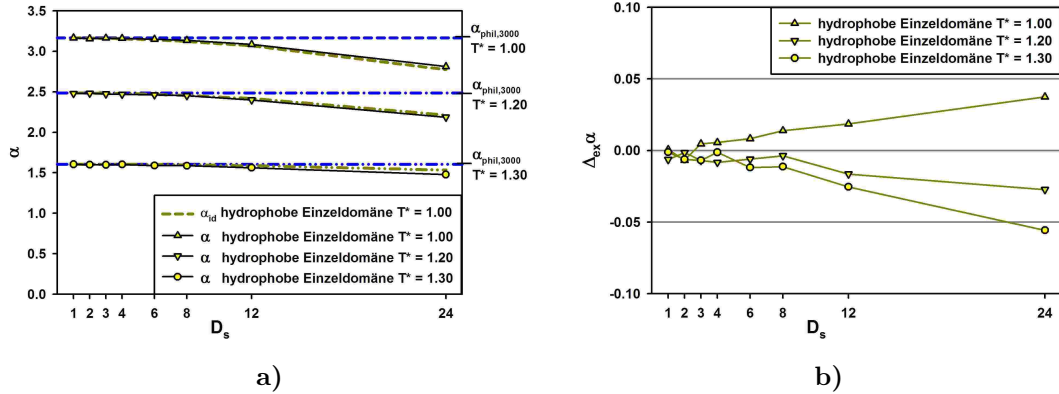


Abbildung 5.36: Einfluss hydrophober Einzeldomänen auf die Adsorption an hydrophilen Oberflächen als Funktion der Domänengröße D_s für die reduzierten Temperaturen $T^* = 1.00, 1.20$ und 1.30 .

- a) Einfluss der Domänengröße auf die Oberflächenkonzentration α
 Die Oberflächenkonzentration über homogenen hydrophilen Oberflächen $\alpha_{phil,3000}$ wird als blau gestrichelte Linie dargestellt.
 Den Verlauf der Oberflächenkonzentrationen über homogenen Oberflächen als ideale Mischung der Oberflächenkonzentrationen über homogenen Oberflächen α_{id} zeigt die gelb gestrichelte Linie.
 Die Oberflächenkonzentration über den Oberflächen mit den Domänen α ist als schwarze Linie mit gelben Symbolen dargestellt.
- b) integrale Exzessoberflächenkonzentration $\Delta_{ex} \alpha$ als Funktion der Domänengröße D_s für hydrophobe Domänen

fläche zu 25% aus hydrophober Domäne und zu 75% aus hydrophiler Umgebung besteht, stellen die ermittelten Oberflächenkonzentrationen α zu einem großen Teil die Eigenschaften der hydrophilen Umgebung dar. Die Adsorption über den hydrophoben Domänen wird stark unterrepräsentiert. Für kleinere Domänengrößen ist der Anteil der hydrophoben Domänenfläche an der Gesamtfläche noch kleiner. Über die Adsorption an kleinen Domänen $D_s < 8\sigma$ kann mit dieser Darstellung wenig ausgesagt werden. Die integrale Exzessoberflächenkonzentration $\Delta_{ex} \alpha$ für größere Domänen zeigt für $T^* = 1.00$ einen positiven und für die höheren Temperaturen einen negativen Wert. Die Oberflächenkonzentration α nimmt über heterogenen Oberflächen bei tiefen Temperaturen weniger stark ab als für die ideale Mischung α_{id} . Um die Strukturen über den heterogenen Oberflächen genauer zu untersuchen,

wurden Auswerteroutinen verwendet, die lokale Messwerte liefern. So wurden das Höhenprofil $h(x, y)$, die lokale Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ und die Hydrophobierung $phob(x, y)$ der Oberfläche bestimmt. In den **Abb. 5.46** sind solche lokalen Messwerte als 3D-Diagramme dargestellt. Das Höhenprofil $h(x, y)$ (**Abb.**

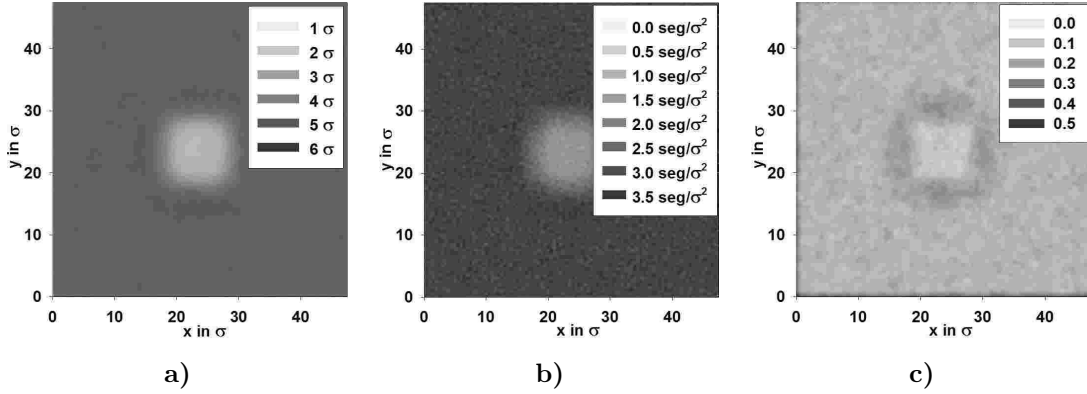


Abbildung 5.37: Lokale Messwerte für eine adsorbierte Schicht auf einer hydrophilen Oberfläche mit einer hydrophoben Domäne der Größe $D_s = 12\sigma$ und der reduzierten Temperatur $T^* = 1.00$.

a) Höhenprofil $h(x, y)$

b) lokale Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$

c) Hydrophobierung $phob(x, y)$ (0 = hydrophil, 1 = hydrophob)

5.37 a) und die lokale Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ (**Abb. 5.37 b**) lassen die gleichen Rückschlüsse über die Aggregatstruktur zu, da eine Bilschicht dicker ist und pro Fläche mehr Segmente enthält als eine Monoschicht. Die Hydrophobierung $phob(x, y)$ der Oberfläche (**Abb. 5.37 c**) zeigt, dass die gestörte Aggregatstruktur an den Domänengrenzen zu einer verstärkten Hydrophobierung dieser Randbereiche führt.

Ein Schnitt durch das Profil der lokalen Oberflächenkonzentration gibt die Verhältnisse über der Oberfläche gut wieder. In **Abb. 5.38** verläuft die Schnittebene jeweils zentral durch die hydrophobe Domäne.

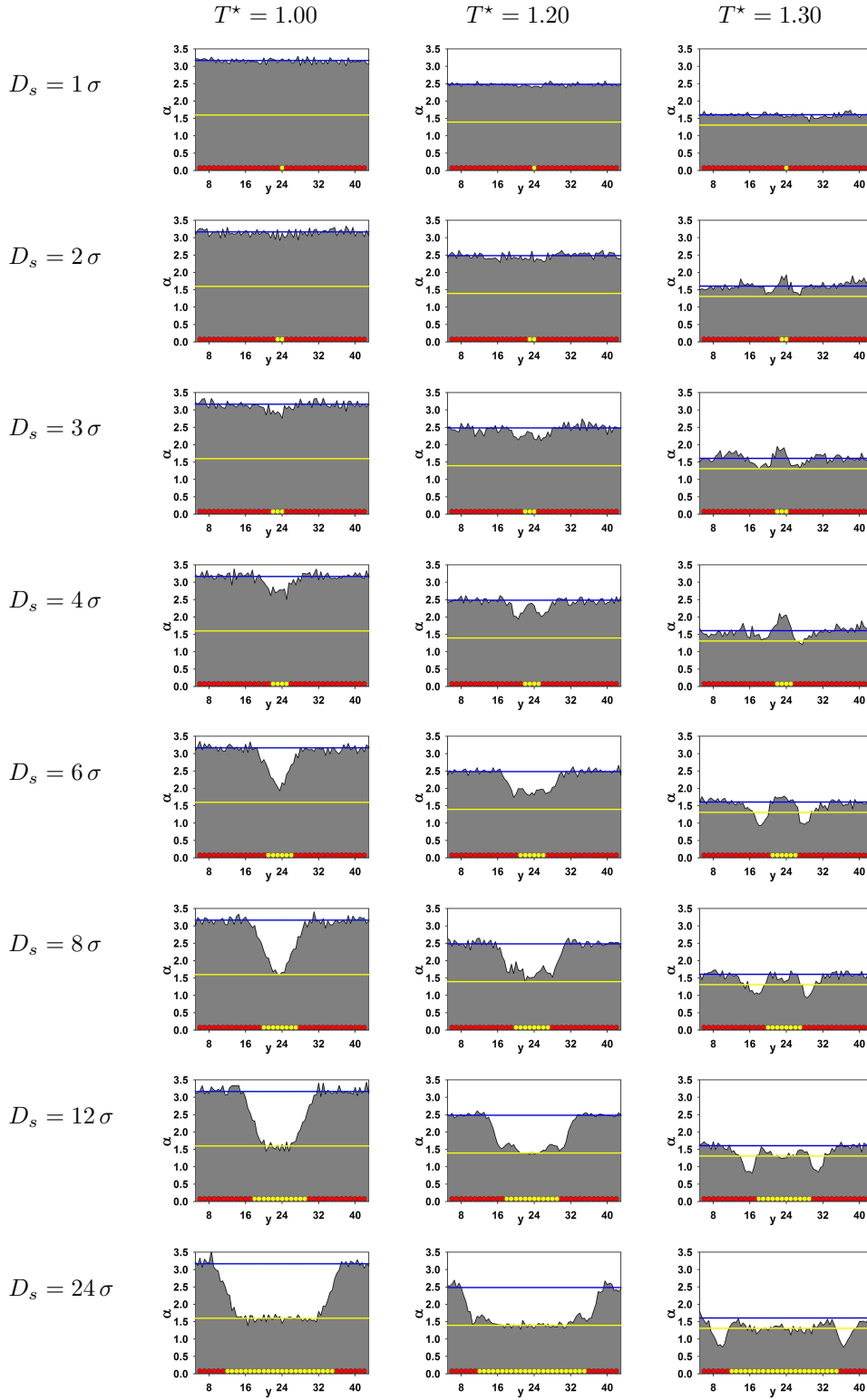


Abbildung 5.38: Schnitt durch das Profil der Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ für drei reduzierte Temperaturen und jeweils acht Domänengrößen für hydrophobe Domänen mit hydrophiler Umgebung. Die Schnittebene verläuft zentral durch die Domäne. Die farbigen Linien zeigen die Oberflächenkonzentrationen für homogene hydrophile (blau) und hydrophobe (gelb) Oberflächen. Die adsorbierende Oberfläche ist am unteren Rand der Abbildungen schematisch dargestellt.

Für $T^* = 1.00$ und $D_s < 3\sigma$ verhält sich die Adsorptionsschicht wie über einer homogenen hydrophilen Oberfläche. Für größere Domänen wird über den hydrophoben Teilflächen eine kleinere Oberflächenkonzentration beobachtet. Im Randbereich dieser Domänen sinkt die Oberflächenkonzentration nahezu linear bis zur Oberflächenkonzentration homogener hydrophober Oberflächen ab. Dabei liegt ein Teil des Randbereiches über der hydrophilen Umgebung der Domäne. Über dem Inneren der Domänen der Größen $D_s > 8\sigma$ verhält sich die Adsorptionsschicht wie über einer homogenen hydrophoben Oberfläche.

Für $T^* = 1.20$ zeigt sich ein ähnliches Verhalten der Adsorption. Jedoch wird hier am Rand der hydrophoben Domäne jeweils ein Maximum in der Oberflächenkonzentration gefunden. Strukturell lässt sich dieser Befund durch Moleküle erklären die im Randbereich flach auf der Oberfläche liegen. Die Kopfsegmente dieser Moleküle sind an der hydrophilen Umgebung und die Kettensegmente an der hydrophoben Domäne adsorbiert. Diese Moleküle besitzen eine niedrigere potentielle Energie als die Moleküle die nicht an der Domänengrenze adsorbiert sind. Für Domänen der Größe $D_s = 3-4\sigma$ überlagern sich die beiden Randeffekte zu einem Maximum über dem Zentrum der Domäne. Über dem Inneren der großen Domänen wird auch hier eine Adsorptionsschicht wie über einer homogenen hydrophoben Oberfläche $\alpha_{phob,3000}$ gefunden.

Bei einer Temperatur von $T^* = 1.30$ liegt über der homogenen hydrophilen Oberfläche eine andere Aggregatstruktur vor. Statt Bishichten werden hier Netzwerke aus Admicellen an der Oberfläche beobachtet. Durch die energetisch ungünstigeren Strukturen über der hydrophilen Umgebung treten die im Randbereich flach adsorbierten Moleküle schon bei Domänengrößen von $D_s = 2\sigma$ auf. Die Oberflächenkonzentration über den hydrophoben Domänen ist für $1 < D_s < 8\sigma$ sogar größer als über homogenen hydrophilen Oberflächen. Durch die Depletion der Köpfe der im Randbereich der Domäne adsorbierten Moleküle sinkt die Oberflächenkonzentration des Randbereiches über der hydrophilen Umgebung stark ab. Über großen Domänen wird auch bei $T^* = 1.30$ in ausreichendem Abstand vom Domänenrand die Oberflächenkonzentration $\alpha_{phob,3000}$ gefunden.

Über die x - und y -Koordinaten der lokalen Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ kann diese dann der dazugehörigen Oberflächeneigenschaft zugeordnet werden. Damit lassen sich die partiellen Größen $\alpha'_{phob}(D_s)$ und $\alpha'_{phil}(D_s)$ ermitteln, welche die Oberflächenkonzentration über den beiden Oberflächeneigenschaften bezeichnen. In diesen partiellen Größen sind der mittlere Einfluss der Domänengrenzen und mögliche Interferenzeffekte enthalten. Die resultierende Oberflächenkonzentration $\alpha(D_s)$ kann

nach

$$\alpha(D_s) = x_{phob}\alpha'_{phob}(D_s) + x_{phil}\alpha'_{phil}(D_s) \quad (5.12)$$

als Summe der partiellen Oberflächenkonzentrationen beschrieben werden.

Der Verlauf der partiellen Oberflächenkonzentrationen als Funktion der Domänengröße D_s ist in **Abb. 5.39** dargestellt. Für die Temperaturen $T^* = 1.00$ und 1.20

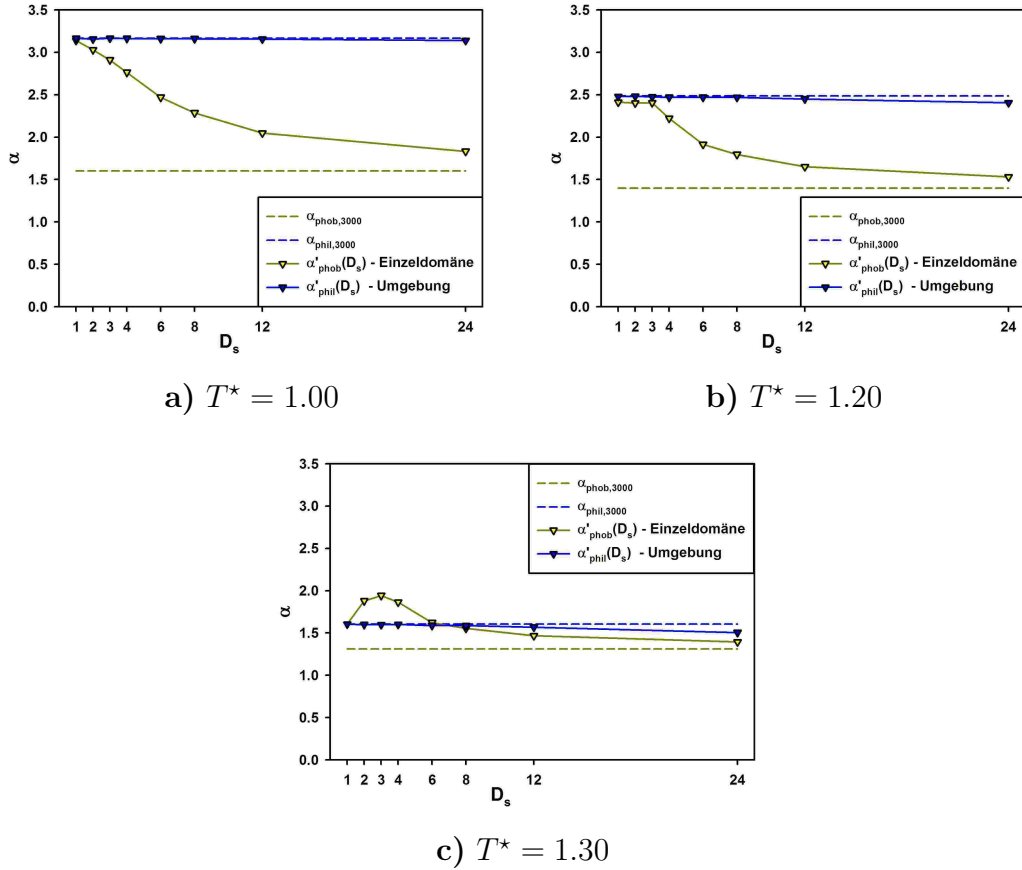


Abbildung 5.39: Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben Domänen $\alpha'_{phob}(D_s)$ und der hydrophilen Umgebung $\alpha'_{phil}(D_s)$ als Funktion der Kantenlänge D_s für drei verschiedene reduzierte Temperaturen T^*

Die Oberflächenkonzentration über homogenen Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ und $\alpha_{phil,3000}$ sind als Grenzfal unendlich großer Domänen angegeben.

sinkt $\alpha'_{phob}(D_s)$ mit steigender Domänengröße D_s wie erwartet von der Oberflächenkonzentration über homogenen hydrophilen Oberflächen $\alpha_{phil,3000}$ ab. Für große Domänen sollte sich $\alpha'_{phob}(D_s)$ asymptotisch an die Oberflächenkonzentration über homogenen hydrophoben Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ annähern. Für $T^* = 1.30$ ist das Ansteigen von $\alpha'_{phob}(D_s)$ auf die energetisch günstige Lage der Moleküle am Domänenrand zurückzuführen. Die partielle Oberflächenkonzentration der hydrophilen Umgebung $\alpha'_{phil}(D_s)$ weicht für alle drei Temperaturen T^* nur geringfügig von $\alpha_{phil,3000}$ ab.

Hydrophobe Oberflächen mit hydrophilen Einzeldomänen

Die hydrophoben Oberflächen mit hydrophilen Domänen sind wie die in **Abb. 5.35** strukturiert, wobei die hydrophoben und hydrophilen Bereiche miteinander vertauscht sind. Auch mit dieser Anordnung der Oberflächensegmente wurden Simulationen zur Tensidadsorption durchgeführt und mit den gleichen Methoden ausgewertet. Die **Abb. 5.40** zeigen, (wie auch die **Abb. 5.36**) dass die Darstellung durch (5.10) zur Untersuchung kleiner Domänen nicht geeignet ist.

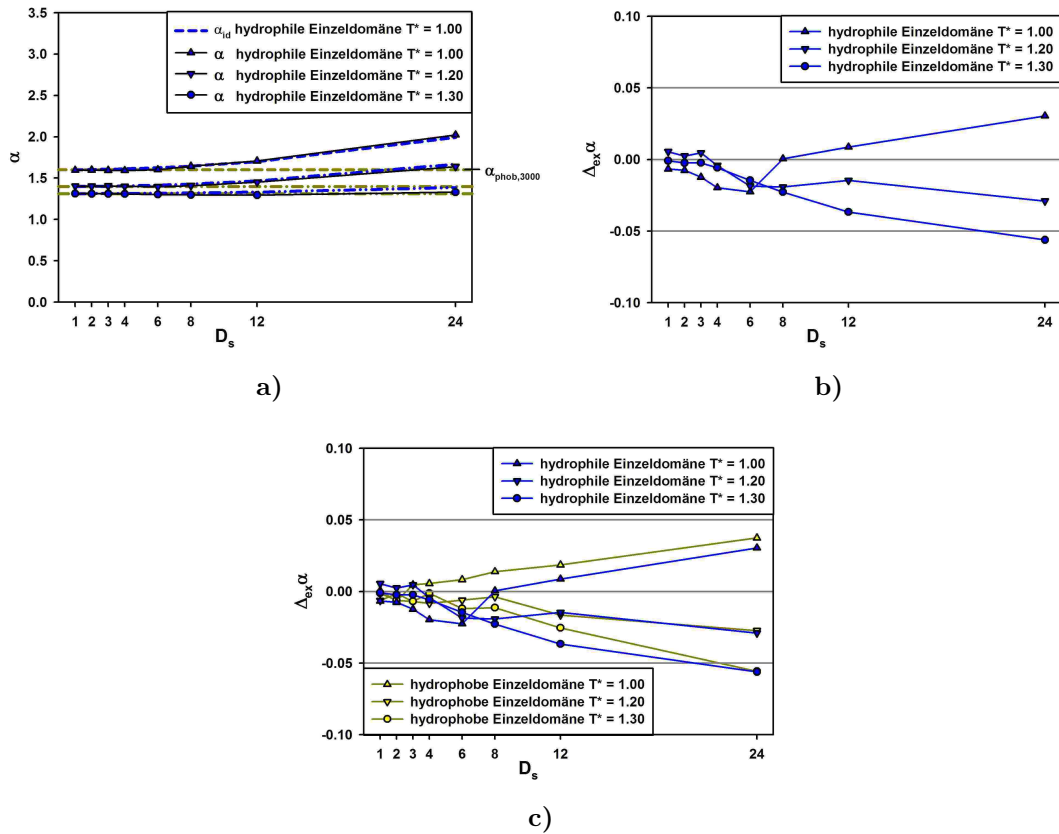


Abbildung 5.40: Einfluss hydrophiler Einzeldomänen auf die Adsorption an hydrophoben Oberflächen als Funktion der Domänenengröße D_s für die reduzierten Temperaturen $T^* = 1.00, 1.20$ und 1.30 .

- Einfluss der Domänenengröße auf die Oberflächenkonzentration α
Die Oberflächenkonzentration über homogenen hydrophoben Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ wird als gelb gestrichelte Linie dargestellt.
Den Verlauf der Oberflächenkonzentrationen als ideale Mischung der Oberflächenkonzentrationen über homogenen Oberflächen α_{id} zeigt die gelb gestrichelte Linie.
Die Oberflächenkonzentration über den Oberflächen mit den Domänen α ist als schwarze Linie mit blauen Symbolen dargestellt.
- integrale Exzessoberflächenkonzentration $\Delta_{ex}\alpha$ als Funktion der Domänenengröße D_s für hydrophile Domänen
- integrale Exzessoberflächenkonzentration $\Delta_{ex}\alpha$ als Funktion der Domänenengröße D_s für beide Domänenarten

Für ausreichend große Domänen $D_s > 8\sigma$ sind die Werte von $\Delta_{ex}\alpha$ für hydrophile und hydrophobe Domänen näherungsweise gleich groß. $\Delta_{ex}\alpha$ wird durch die Einflüsse der Kanten und Ecken der Domäne hervorgerufen.

Sind die Domänen groß genug, fallen evtl. auftretende Eckeneffekte im Vergleich zu den großen Kanteneffekten nicht mehr so stark ins Gewicht. Da in $\Delta_{ex}\alpha$ die Summe aller Effekte über den hydrophoben und den hydrophilen Teilflächen eingeht und bei großen Domänen die unterschiedlichen Eckeneffekte vernachlässigbar klein werden, beobachtet man in beiden Fällen einen Kanteneffekt zwischen einer homogenen hydrophilen und einer homogenen hydrophoben Oberfläche.

Um auch hier Informationen über das Adsorptionsverhalten an kleineren Domänen zu erhalten, wurden die lokalen Oberflächenkonzentrationen $\alpha(x, y)$ ermittelt. **Abb. 5.41** zeigt die Schnittebenen von $\alpha(x, y)$ zentral durch die hydrophile Domäne.

Die Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ über dem Zentrum der hydrophilen Domänen sollte hier mit zunehmender Domänengröße D_s von der Oberflächenkonzentration über homogenen hydrophoben Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ bis zur Oberflächenkonzentration über homogenen hydrophilen Oberflächen $\alpha_{phil,3000}$ ansteigen. Die Verhältnisse an der Oberfläche unterscheiden sich jedoch grundsätzlich von dieser Erwartung. Für kleinere Domänengrößen $1 < D_s < 6\sigma$ wird bei allen drei Temperaturen T^* über den hydrophilen Domänen eine wesentlich kleinere Oberflächenkonzentration gefunden.

Über sehr kleinen Domänen $D_s = 1$ wird bei allen drei Temperaturen T^* eine Oberflächenkonzentration wie über homogenen hydrophoben Oberflächen $\alpha(x, y) \approx \alpha_{phob,3000}$ beobachtet. Für $T^* = 1.00$ und $1 < D_s < 6\sigma$ stellt sich über den hydrophilen Domänen eine geringere Adsorption als über homogenen hydrophoben Oberflächen ein ($\alpha(x, y) < \alpha_{phob,3000}$).

Über größeren Domänen $D_s \geq 8\sigma$ bilden sich wie erwartet Bishichtstrukturen aus. Bei höheren Temperaturen tritt das perkolierende Netzwerk aus Admicellen erst bei noch größeren Domänen auf. Entsprechende Oberflächenkonzentrationen werden bei $T^* = 1.2$ ab $D_s \geq 12\sigma$ und bei $T^* = 1.3$ bei $D_s = 24\sigma$ gefunden.

Dieses Verhalten kann bei $T^* = 1.00$ und $T^* = 1.20$ auf eine kritische Clustergröße bei der Bildung von Bishichtaggregaten zurückgeführt werden. Erst oberhalb einer bestimmten Domänengröße kann über der hydrophilen Teilfläche ein ausreichend großer Bishichtbereich gebildet werden. Auch bei $T^* = 1.30$ wird erst über dem Zentrum sehr großer Domänen die Oberflächenkonzentration $\alpha_{phil,3000}$ gefunden.

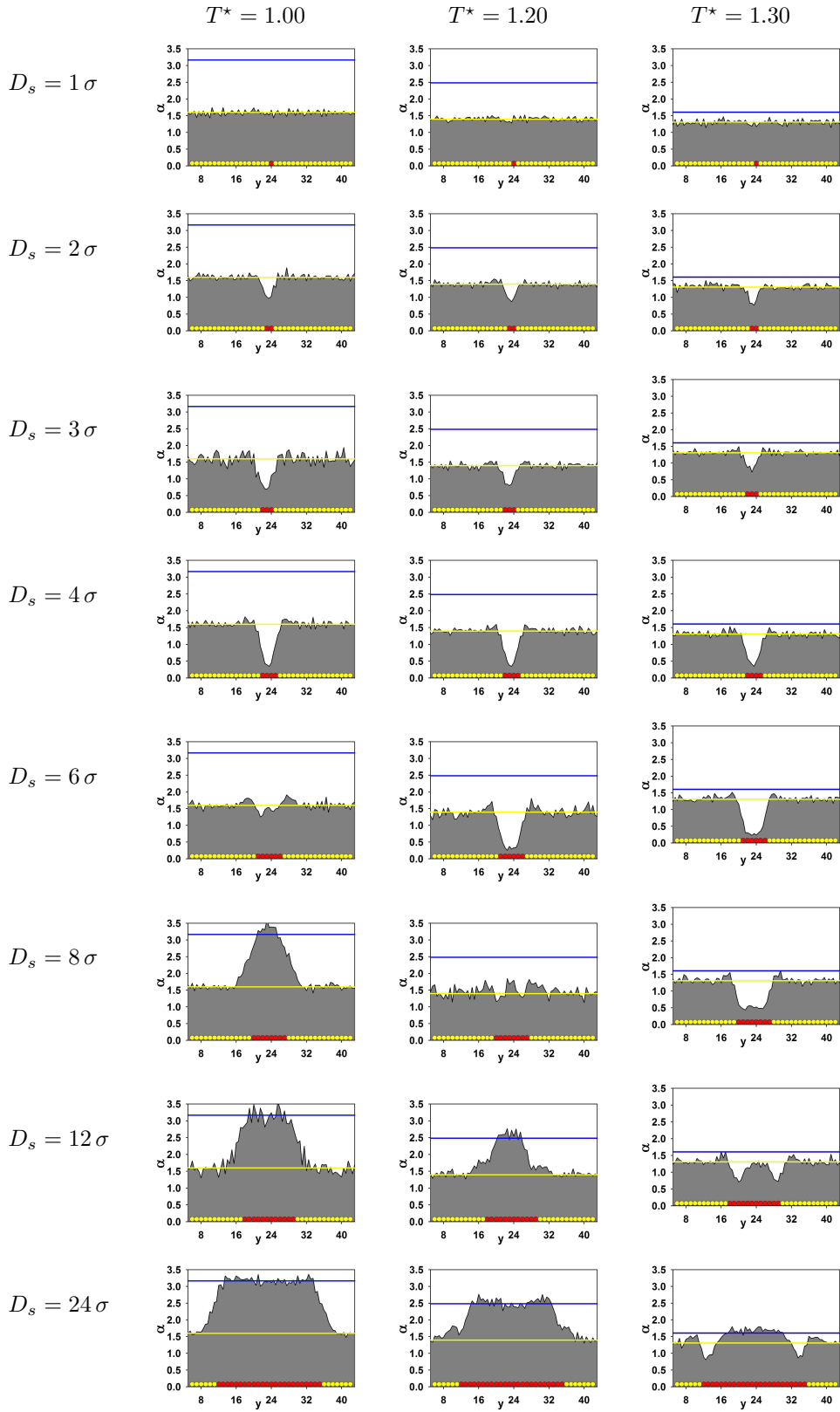


Abbildung 5.41: Schnitt durch das Profil der Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ für drei reduzierte Temperaturen und jeweils acht Domänenengrößen für hydrophile Domänen mit hydrophober Umgebung. Die Schnittebene verläuft zentral durch die Domäne. Die farbigen Linien zeigen die Oberflächenkonzentrationen für homogene hydrophile (blau) und hydrophobe (gelb) Oberflächen. Die adsorbierende Oberfläche ist am unteren Rand der Abbildungen schematisch dargestellt.

Analog zu **Abb. 5.39** werden in **Abb. 5.42** die partiellen Oberflächenkonzentrationen über hydrophilen Domänen als Funktion der Domänengröße D_s dargestellt.

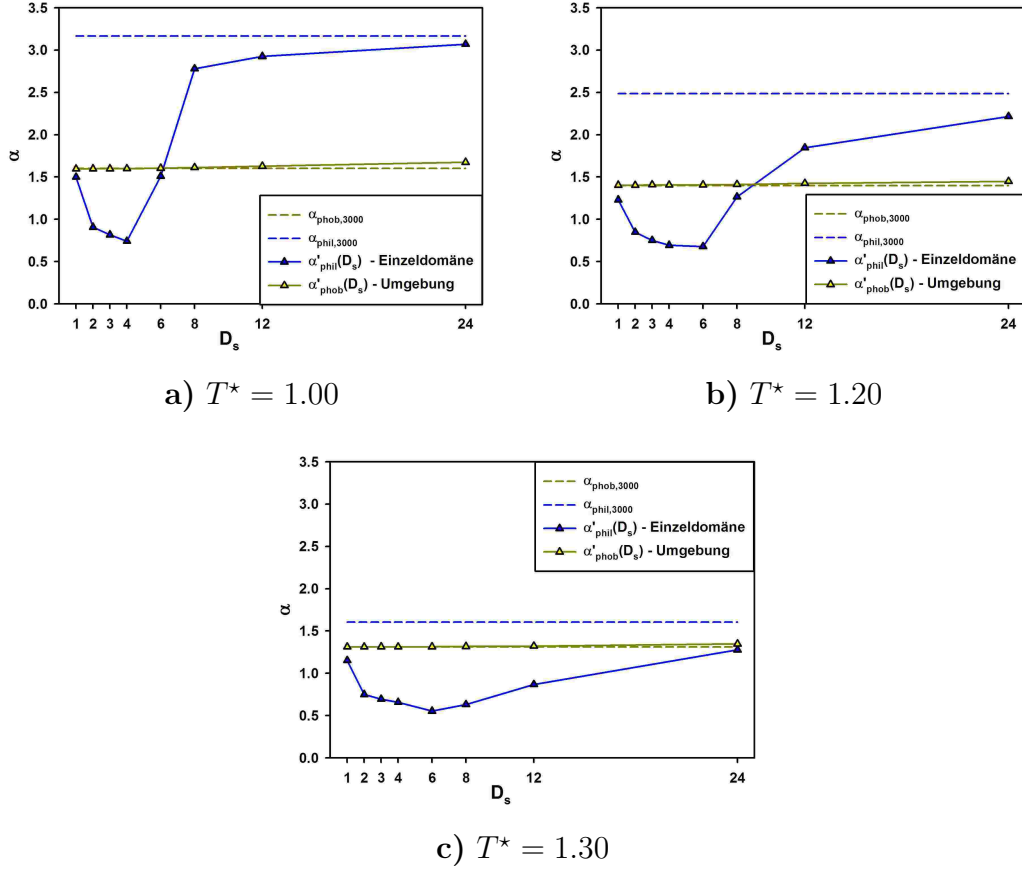


Abbildung 5.42: Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophilen Domänen $\alpha'_{phil}(D_s)$ und der hydrophoben Umgebung $\alpha'_{phob}(D_s)$ als Funktion der Kantenlänge D_s für drei verschiedene reduzierte Temperaturen T^* . Die Oberflächenkonzentration über homogenen Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ und $\alpha_{phil,3000}$ sind als Grenzfall unendlich großer Domänen angegeben.

Die Abbildung zeigt deutlich, dass die partielle Oberflächenkonzentration über den hydrophilen Domänen $\alpha'_{phil}(D_s)$ für $D_s = 1 \sigma$ der Oberflächenkonzentration über homogenen hydrophoben Domänen $\alpha_{phob,3000}$ entspricht. Für größere Domänen sinkt $\alpha'_{phil}(D_s)$ zunächst ab, durchläuft ein Minimum und nähert sich für sehr große Domänen asymptotisch an die Oberflächenkonzentration über hydrophilen Domänen $\alpha_{phil,3000}$ an. Bei einer Temperatur von $T^* = 1.30$ bleibt $\alpha'_{phil}(D_s)$ auch für $D_s = 24 \sigma$ kleiner als $\alpha_{phob,3000}$, obwohl über dem Zentrum der hydrophilen Domäne eine Adsorptionsschicht mit einer Oberflächenkonzentration von $\alpha_{phil,3000}$ vorliegt.

Beschreibung der Adsorption über Einzeldomänen

Alle drei Temperaturen treten bei der Domänengröße $D_s = 24\sigma$ Bereiche in der Adsorptionsschicht auf, in denen $\alpha'_{phob}(D_s) = \alpha_{phob,3000}$ und $\alpha'_{phil}(D_s) = \alpha_{phil,3000}$ ist. Solche ausreichend großen Domänen lassen sich als voneinander unabhängige Gebiete beschreiben, wobei Kanten- und Eckeneffekte als Störungen auftreten. Die Länge des Domänenrandes $l_K(D_s)$ und die Anzahl der Ecken $n_{Ek}(D_s)$ ergeben sich aus den einfachen Beziehungen

$$l_K(D_s) = 4 \cdot D_s \quad (5.13)$$

$$n_{Ek}(D_s) = 4 \quad . \quad (5.14)$$

Die partiellen Oberflächenkonzentrationen $\alpha'_{phob}(D_s)$ und $\alpha'_{phil}(D_s)$ werden dann als homogene Oberfläche mit Kanten- und Eckeneffekten dargestellt

$$\alpha'_{phob}(D_s) = \frac{l_K(D_s) \cdot \alpha'_{phob,l_K} + n_{Ek}(D_s) \cdot \alpha'_{phob,n_{Ek}} + D_s^2 \cdot \alpha_{phob,3000}}{D_s^2} \quad . \quad (5.15)$$

Die Koeffizienten für die Kanteneffekte α'_{phob,l_K} und α'_{phil,l_K} werden in Segmente pro Kantenlänge (seg/σ), die Eckeneffekte $\alpha'_{phob,n_{Ek}}$ und $\alpha'_{phil,n_{Ek}}$ in Segmente pro Domänenecke (seg) angegeben. Die Koeffizienten von (5.15) (**Tab. 5.6**) sind in **Abb. 5.43** grafisch dargestellt.

Tabelle 5.6: Koeffizienten von (5.15) für Oberflächen mit Einzeldomänen

	$T^* = 1.00$	$T^* = 1.20$	$T^* = 1.30$
$\alpha_{phob,3000}$ in seg/σ^2	1.601	1.397	1.311
α'_{phob,l_K} in seg/σ	1.422	0.748	0.471
$\alpha'_{phob,n_{Ek}}$ in seg	-0.662	0.358	0.099
$\alpha_{phil,3000}$ in seg/σ^2	3.165	2.484	1.606
α'_{phil,l_K} in seg/σ	-0.539	-1.045	-2.332
$\alpha'_{phil,n_{Ek}}$ in seg	-1.898	-11.064	2.836

Mit den Koeffizienten aus **Tab. 5.6** kann in **Abb. 5.43 c** gezeigt werden, dass sich auch bei $T^* = 1.30$ für sehr große Domänen ($D_s > 24\sigma$) $\alpha'_{phob}(D_s)$ asymptotisch an $\alpha_{phob,3000}$ und $\alpha'_{phil}(D_s)$ an $\alpha_{phil,3000}$ annähert. Auch die unterschiedlichen Befunde der integralen Exzessoberflächenkonzentrationen $\Delta_{ex}\alpha$ lassen sich mit diesen Koeffizienten erklären. So wird bei $T^* = 1.00$ pro Länge der Domänenkante $l_K(D_s)$ eine zusätzliche Oberflächenkonzentration von $\alpha'_{phob,l_K} + \alpha'_{phil,l_K} = 0.883\,seg/\sigma$ adsorbiert. Auf eine Domänengröße von $D_s = 24\sigma$ bezogen, ergibt sich eine integrale Exzessoberflächenkonzentration von $\Delta_{ex}\alpha = 0.037\,seg/\sigma^2$. Die Temperaturen $T^* = 1.20$ und 1.30 zeigen negative Exzessoberflächenkonzentrationen $\Delta_{ex}\alpha$. Die zusätzliche

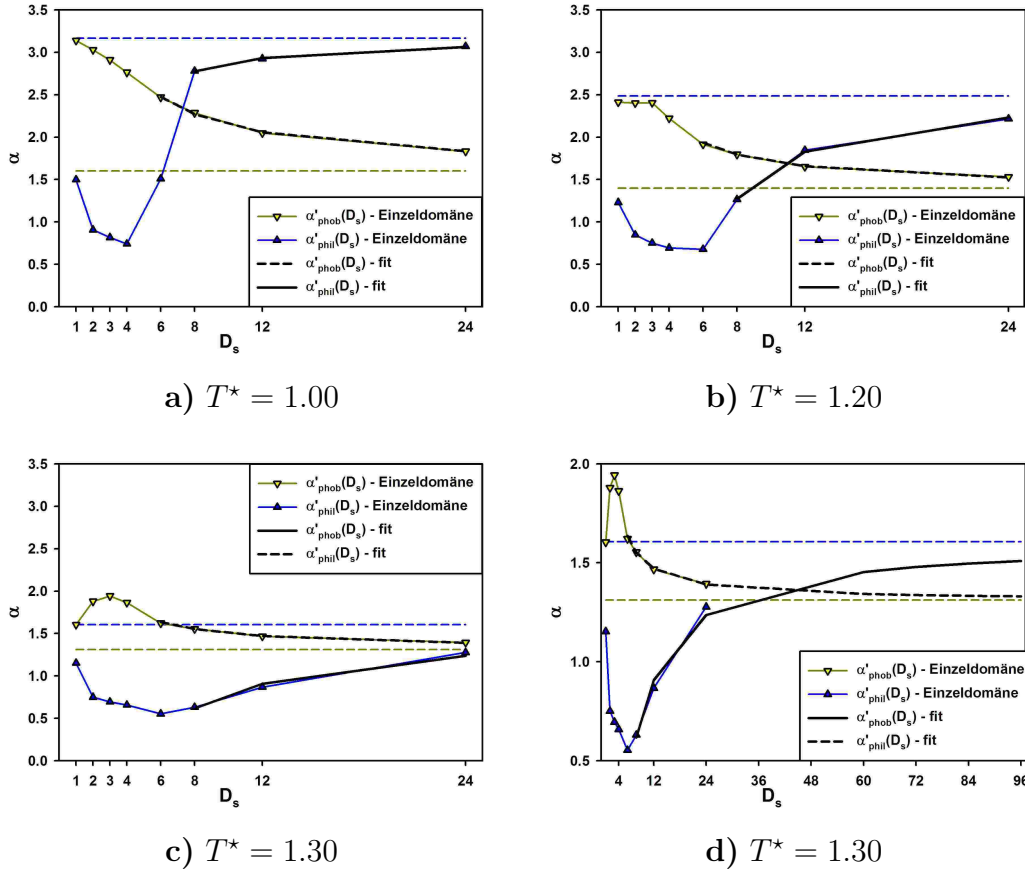


Abbildung 5.43: Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben $\alpha'_{phob}(D_s)$ bzw. hydrophilen $\alpha'_{phil}(D_s)$ Einzeldomänen mit der Kantenlänge D_s für drei verschiedene reduzierte Temperaturen T^*

Die Oberflächenkonzentration über homogenen Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ und $\alpha_{phil,3000}$ sind als Grenzfall unendlich großer Domänen angegeben. Die partiellen Oberflächenkonzentrationen der Umgebung der Domänen werden ebenfalls dargestellt, sie unterscheiden sich jedoch kaum von $\alpha_{phob,3000}$ bzw. $\alpha_{phil,3000}$. Die partiellen Oberflächenkonzentrationen nach (5.18) werden als Linien dargestellt.

Oberflächenkonzentration pro Länge der Domänengrenze $\alpha'_{phob,l_K} + \alpha'_{phil,l_K}$ ist für $T^* = 1.20$ mit $-0.29 \text{ seg}/\sigma$ und für $T^* = 1.30$ mit $-1.86 \text{ seg}/\sigma$ ebenfalls negativ. Diese Ergebnisse stimmen mit den Befunden aus **Abb. 5.40** überein.

Adsorption an schachbrettähnlichen Oberflächen

Um strukturierte Oberflächen zu modellieren, wurden periodische Muster erzeugt. Hierbei werden quadratische hydrophile und hydrophobe Domänen so aufgeteilt, dass sie wie die Felder eines Schachbretts angeordnet sind. Die Kantenlänge der quadratischen Domänen wird zwischen $D_s = 1\sigma$ und $D_s = 24\sigma$ so gewählt, dass das Schachbrettmuster auch mit den periodischen Randbedingungen kompatibel ist. Die daraus resultierende Oberfläche weist zu gleichen Teilen hydrophile und hydrophobe Flächen auf. Die Oberflächen haben bei $x = 1$ und $y = 1$ immer ein ADS -Segment. In allen Darstellungen (**Abb. 5.44**) ist die Domäne links unten hydrophil und die Domäne links oben hydrophob.

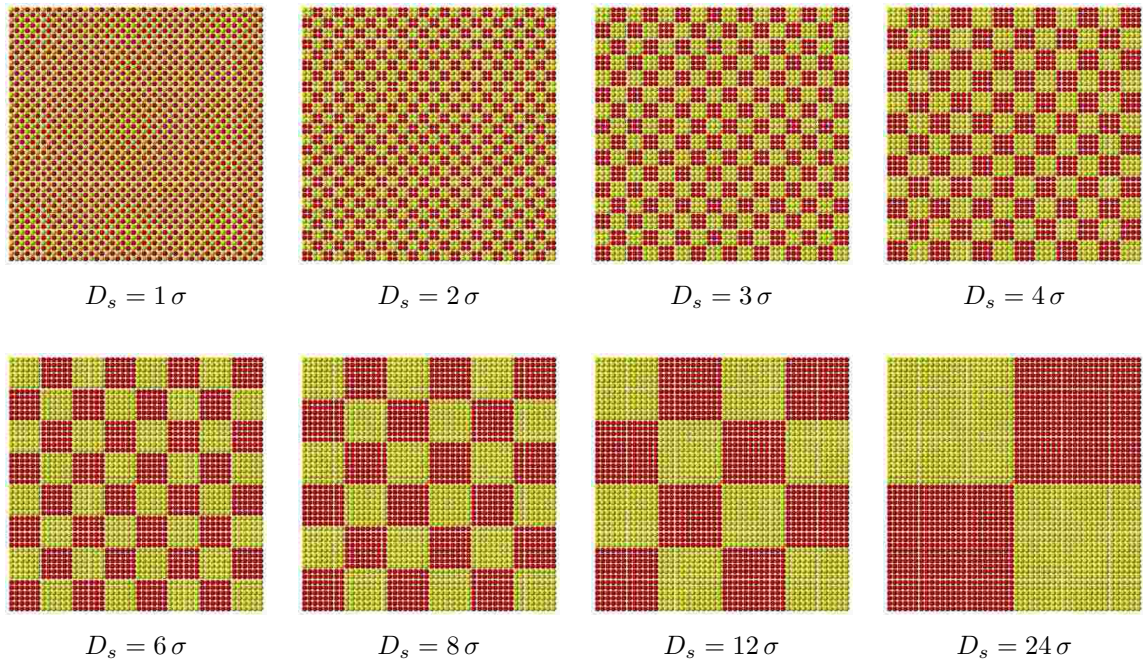


Abbildung 5.44: Darstellung der acht schachbrettartigen Oberflächen.

Der Verlauf der Oberflächenkonzentration α als Funktion der Domänenengröße D_s ist in **Abb. 5.45** dargestellt. Die horizontalen Geraden entsprechen dabei dem idealen Anteil nach (5.10) mit $x_{phil} = x_{phob} = 0.5$. Die Differenz zwischen $\alpha(D_s)$ und dem idealen Anteil α_{id} entspricht dem Exzess-Term $\Delta_{ex}\alpha$. Alle Effekte, die durch Domänengrenzen hervorgerufen werden, und Interferenzeffekte zwischen den Domänen werden in diesem Term zusammengefasst.

Im Vergleich zur idealen Adsorption an homogenen Oberflächen wird an heterogenen Oberflächen die Struktur der Aggregate durch die Domänengrenzen gestört. Das führt in den meisten Fällen zu einer geringeren Oberflächenkonzentration α .

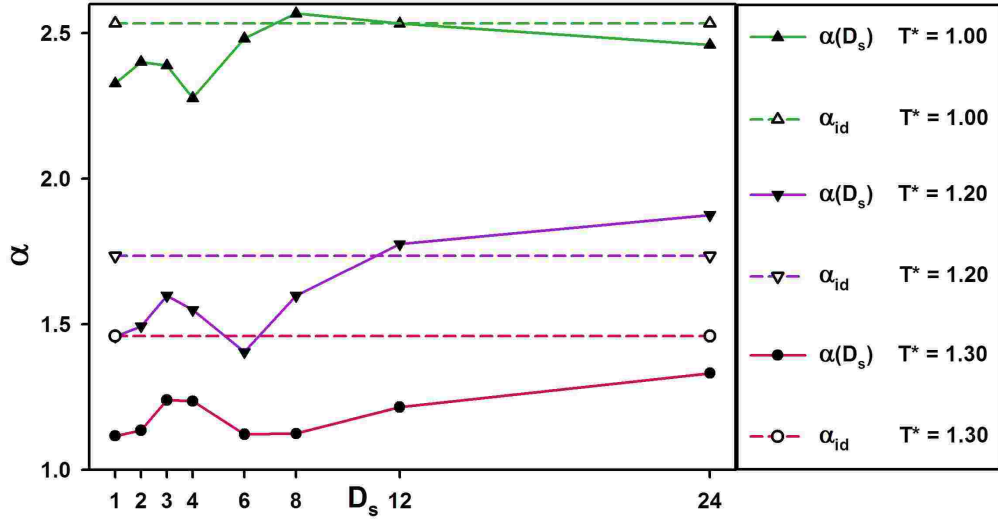


Abbildung 5.45: Adsorption an schachbrettähnlichen Oberflächen für drei verschiedene Temperaturen $T^* = 1.00, 1.20$ und 1.30 ; Die waagerechten Linien zeigen die idealen Anteile α_{id} nach (??).

Für höhere Temperaturen T^* verstärkt sich dieser Effekt.

Lagen die Domänengröße D_s und die Länge der adsorbierenden Modellmoleküle im gleichen Bereich, wurden in Gittersimulationen spezielle Effekte beobachtet [89]. Bei $D_s = 4$ für $T^* = 1.00$ bzw. $D_s = 6$ für $T^* > 1.00$ weisen die Werte von $\alpha(D_s)$ jeweils ein Minimum auf.

Um die Strukturen über den heterogenen Oberflächen genauer zu untersuchen, wurden das Höhenprofil $h(x, y)$, die lokale Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ und die Hydrophobierung $phob(x, y)$ der Oberfläche bestimmt. In den **Abb. 5.46** sind diese lokalen Werte als Konturdiagramme dargestellt. Alle drei reduzierten Temperaturen zeigen bei einer Domänengröße von $D_s = 1 \sigma$ eine homogene Schicht auf der Oberfläche. Die partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben und hydrophilen Domänen ist in diesem Fall gleich groß ($\alpha'_{phob}(1) = \alpha'_{phil}(1)$). Bei nicht zu großen Domänengrößen wird über den hydrophoben Domänen eine höhere Oberflächenkonzentration als über den hydrophilen Domänen beobachtet.

Ab einer gewissen Domänengröße kehrt sich dieser Trend um. Diese Umwandlung lässt sich auch in den Konturdiagrammen der lokalen Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ beobachten (**Abb. 5.47**). Für $T^* = 1.00$ liegt diese Änderung der Adsorbatstrukturen zwischen $D_s = 4 \sigma$ und $D_s = 6 \sigma$, während für $T^* = 1.20$ diese Umwandlung erst zwischen $D_s = 8 \sigma$ und $D_s = 12 \sigma$ gefunden wird. Bei $T^* = 1.30$ wird diese Umkehrung bis zu einer Domänengröße von $D_s = 24 \sigma$ nicht beobachtet. Da sich die partiellen Oberflächenkonzentrationen $\alpha'_{phob/phil}(D_s)$ asymptotisch an die

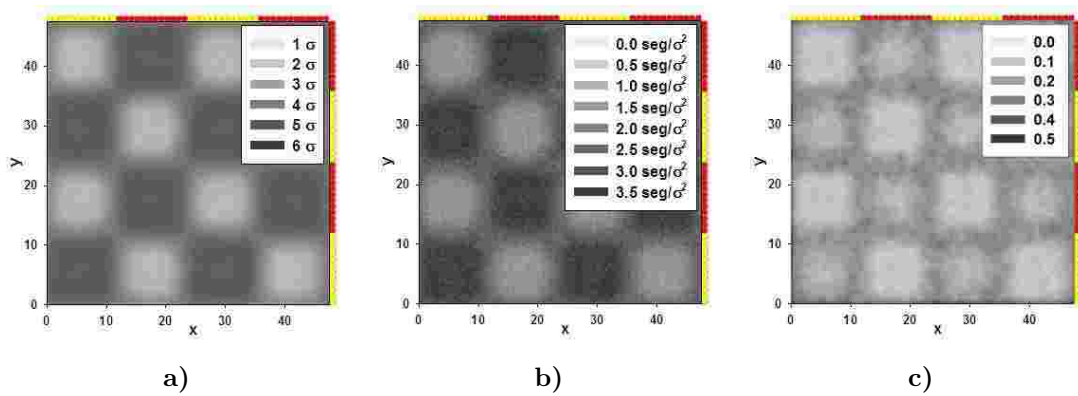


Abbildung 5.46: Lokale Werte für eine adsorbierte Schicht auf einer schachbrettähnlichen Oberfläche mit der Domänenengröße $D_s = 12\sigma$ und der reduzierten Temperatur $T^* = 1.00$.

- a) Höhenprofil $h(x, y)$
- b) lokale Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$
- c) Hydrophobierung $phob(x, y)$ (0 = hydrophil, 1 = hydrophob)

Oberflächenkonzentrationen über homogenen Oberflächen $\alpha_{phob/ph\ddot{u}l,3000}$ (als Grenzfall unendlich großer Domänen) annähern, sollte auch für $T^* = 1.30$ eine solche Umwandlung bei größeren Domänen ($D_s > 24\sigma$) auftreten.

Abb. 5.47 zeigt eine Umwandlung von einer höheren zu einer niedrigeren Oberflächenkonzentration über den hydrophoben Domänen (**Abb. 5.44**). Deutlich kann dies über der linken oberen Domäne, welche immer hydrophob ist, beobachtet werden. Die Oberflächenkonzentration über den hydrophilen Domänen hingegen steigt bei dieser Umwandlung an.

Deutlicher kann diese Umwandlung beobachtet werden, wenn man die lokale Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ als Funktion der Koordinate y bei konstantem Wert von x aufträgt. Diese x -Koordinate wurde in **Abb. 5.48** jeweils so gewählt, dass das Konzentrationsprofil in der Mitte der jeweiligen Domäne dargestellt wird.

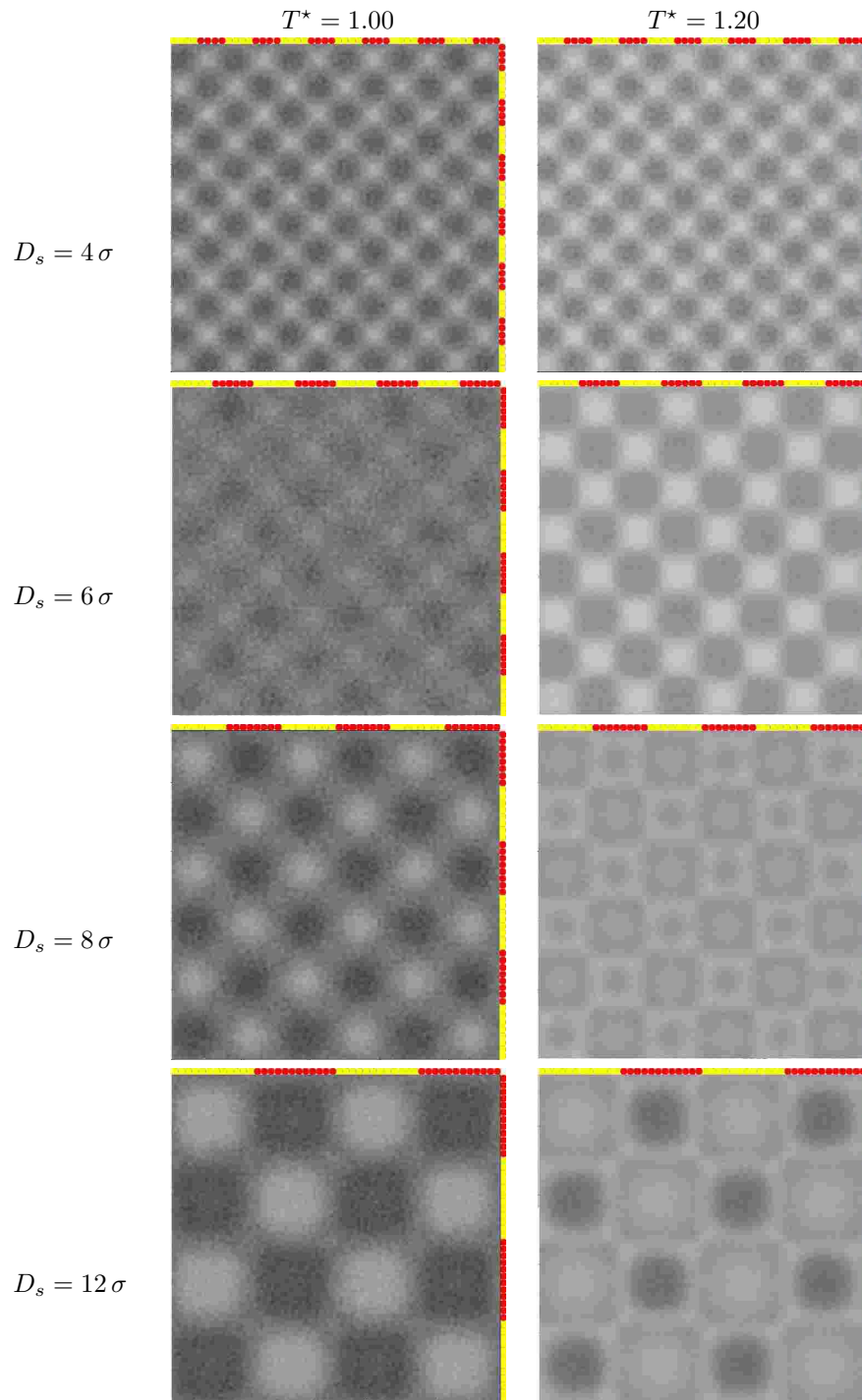


Abbildung 5.47: Änderung der Adsorbatstrukturen über schachbrettartigen Oberflächen für zwei reduzierte Temperaturen $T^* = 1.00$ und $T^* = 1.20$. Die lokale Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ wird in einem Graustufenbereich von $0 \text{ seg}/\sigma^2 = \text{weiß}$ bis $4 \text{ seg}/\sigma^2 = \text{schwarz}$ dargestellt.

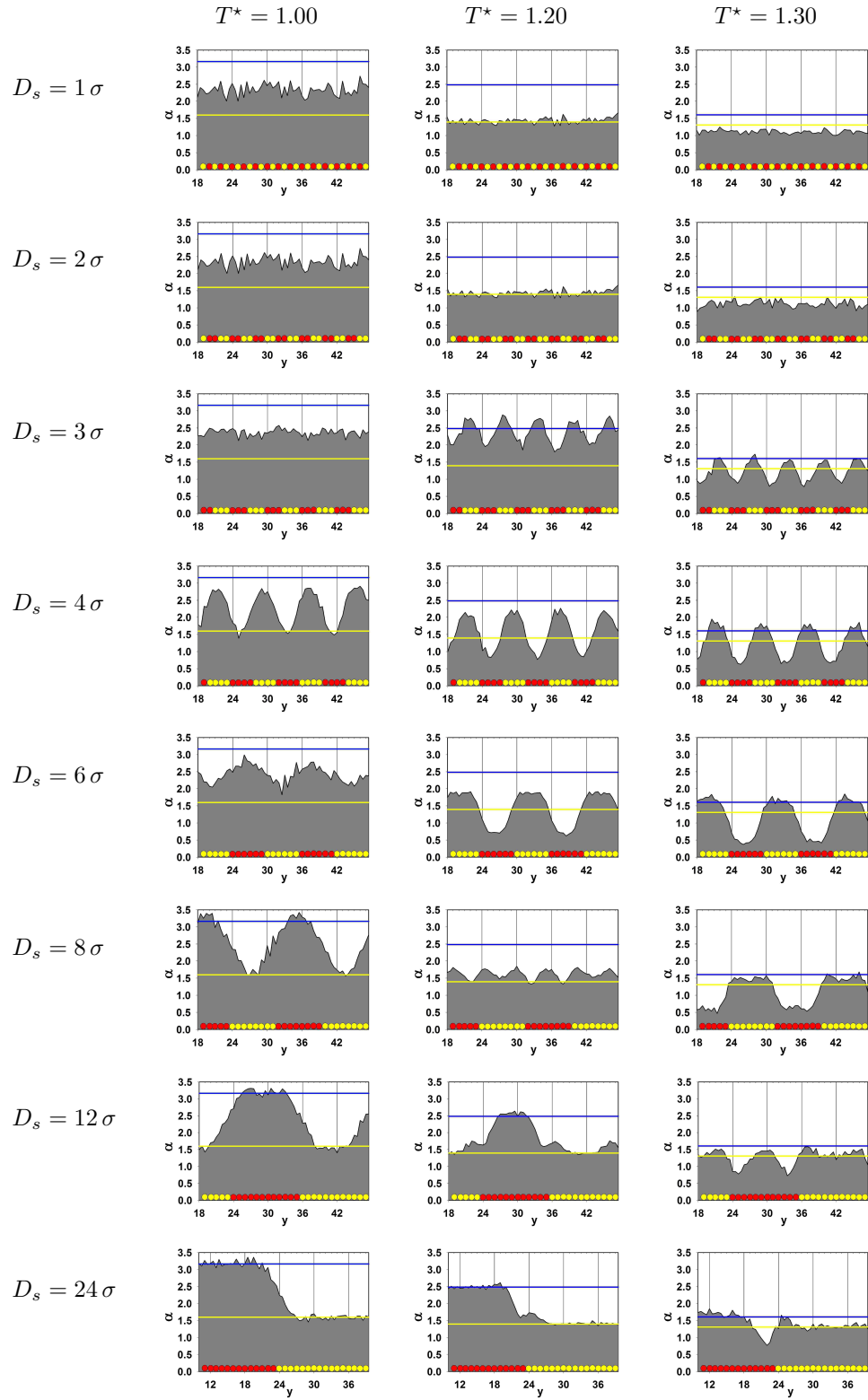


Abbildung 5.48: Schnitt durch das Profil der Oberflächenkonzentration $\alpha(x,y)$ für drei reduzierte Temperaturen und jeweils acht Domänengrößen für schachbrettähnliche Oberflächen. Die Schnittebene verläuft zentral durch die Domänen. Die farbigen Linien zeigen die Oberflächenkonzentrationen für homogene hydrophile (blau) und hydrophobe (gelb) Oberflächen. Die adsorbierende Oberfläche ist am unteren Rand der Abbildungen schematisch dargestellt.

In **Abb. 5.49** werden die partiellen Oberflächenkonzentrationen über den Domänen der schachbrettähnlichen Oberflächen als Funktion der Domänengröße D_s dargestellt.

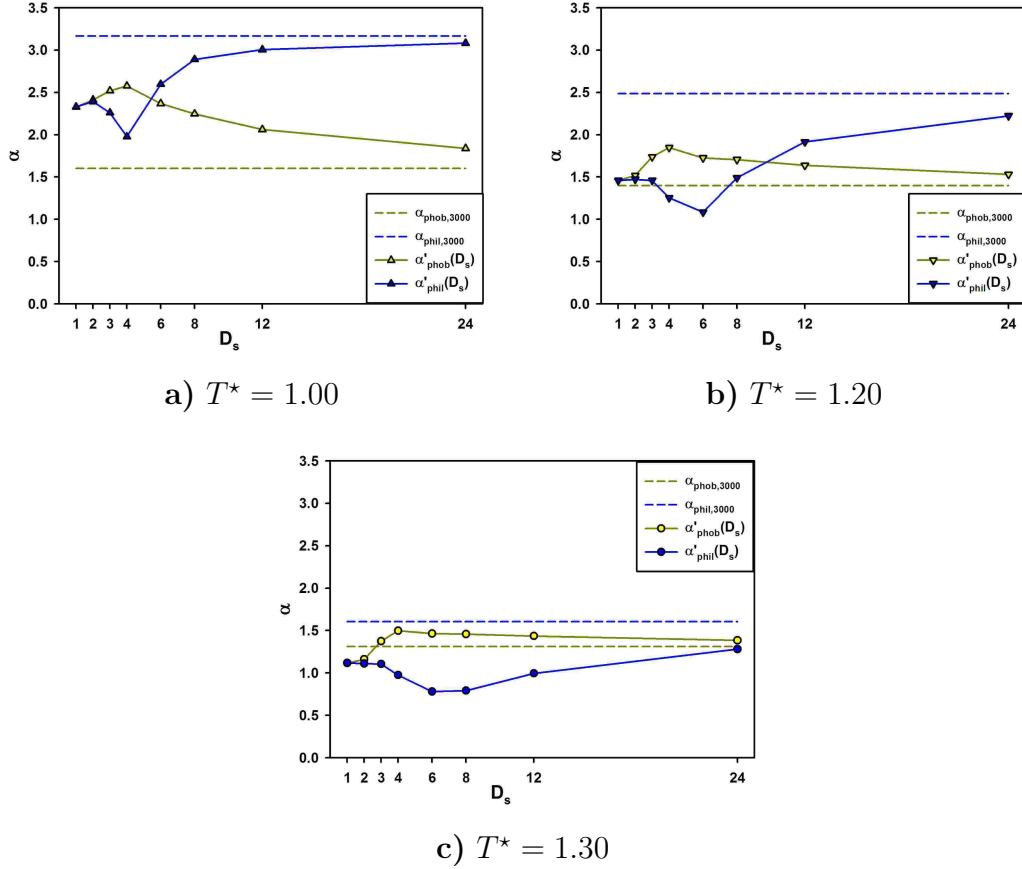


Abbildung 5.49: Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben $\alpha'_{phob}(D_s)$ bzw. hydrophilen $\alpha'_{phil}(D_s)$ Domänen als Funktion der Kantenlänge D_s für drei verschiedene reduzierte Temperaturen T^* .

Die Oberflächenkonzentrationen über homogenen Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ und $\alpha_{phil,3000}$ sind als Grenzfall unendlich großer Domänen angegeben.

Ausreichend große Domänen lassen sich als homogene Oberflächen mit Kanten- und Eckeneffekten beschreiben. Für die betrachteten schachbrettartigen Oberflächen ergibt sich die Länge der Domänenkanten $l_K(D_s)$ zu

$$l_K(D_s) = \frac{48\sigma}{D_s} \cdot 2 \cdot 48\sigma \quad . \quad (5.16)$$

Die Anzahl der Domänenecken $n_{Ek}(D_s)$ kann mit

$$n_{Ek}(D_s) = \left(\frac{48\sigma}{D_s} \right)^2 \cdot 2 \quad (5.17)$$

berechnet werden. Die partiellen Oberflächenkonzentrationen $\alpha'_{phob/phil}(D_s)$ setzen sich aus einem idealen Beitrag, der einer homogenen ungestörten Adsorptionsschicht entspricht, und den durch die Randeffekte hervorgerufenen Störungen zusammen. Diese Aufteilung wird mit

$$\alpha'_{phob}(D_s) = \frac{l_K(D_s) \cdot \alpha'_{phob,l_K} + n_{Ek}(D_s) \cdot \alpha'_{phob,n_{Ek}} + 48 \cdot 24 \cdot \alpha_{phob,3000}}{48 \cdot 24} \quad (5.18)$$

beschrieben. Die Koeffizienten dieses Modells für die Domänengrößen $D_s = 24\sigma$, 12σ und 8σ sind in **Tab. 5.7** zusammengefasst. Die Umwandlung von stärker belegten

Tabelle 5.7: Koeffizienten von (5.18) für schachbrettähnliche Oberflächen

	$T^* = 1.00$	$T^* = 1.20$	$T^* = 1.30$
$\alpha_{phob,3000}$ in seg/σ^2	1.601	1.397	1.311
α'_{phob,l_K} in seg/σ	1.519	0.897	0.523
$\alpha'_{phob,n_{Ek}}$ in seg	-1.794	-2.220	-1.838
$\alpha_{phil,3000}$ in seg/σ^2	3.165	2.484	1.606
α'_{phil,l_K} in seg/σ	-0.410	-1.266	-2.073
$\alpha'_{phil,n_{Ek}}$ in seg	-1.093	-5.719	2.8512

hydrophoben Domänen zu einer höheren Oberflächenkonzentration über den hydrophilen Domänen konnte für die Temperatur $T^* = 1.30$ nicht beobachtet werden. Mit Hilfe der Koeffizienten aus **Tab. 5.7**, die in den **Abb. 5.50 a–c** grafisch dargestellt sind, lassen sich die Oberflächenkonzentrationen für größere Domänen ($D_s > 24\sigma$) extrapolieren. Die Domänengröße bei der die Umwandlung auftritt kann aus **Abb. 5.50 d** mit einem Wert von $D_s \approx 36$ abgeschätzt werden.

Dabei ähneln sich die Einflüsse der Domänenkanten α'_{phob,l_K} und α'_{phil,l_K} für schachbrettartige Oberflächen und Einzeldomänen (**Abb. 5.51 a**). Die Einflüsse der Domänenecken $\alpha'_{phob,n_{Ek}}$ bzw. $\alpha'_{phil,n_{Ek}}$ unterscheiden sich jedoch stark (**Abb. 5.51 b**). Die Differenzen $\Delta\alpha'_{n_{Ek}}$ (**Abb. 5.51 c**) können Brücken (**Abb. 5.47**) zwischen den hydrophilen Domänen der schachbrettartigen Oberflächen zugeschrieben werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die heterogenen Oberflächen mit ausreichend großen Domänen als homogene Oberflächen mit Kanten- und Eckeneffekten beschrieben werden können. Dabei erhöht die Domänenkante zu einer hydrophilen Domäne die Oberflächenkonzentration über den hydrophoben Domänen. Domänenkanten zu hydrophoben Domänen verringern die Oberflächenkonzentration über hydrophilen Domänen. Zwischen den Aggregaten über den hydrophilen Domänen der schachbrettartigen Oberflächen wird eine Brückenbildung beobachtet. Das macht sich durch eine Erhöhung der Oberflächenkonzentration pro Ecke über der schachbrettartigen Oberfläche bemerkbar.

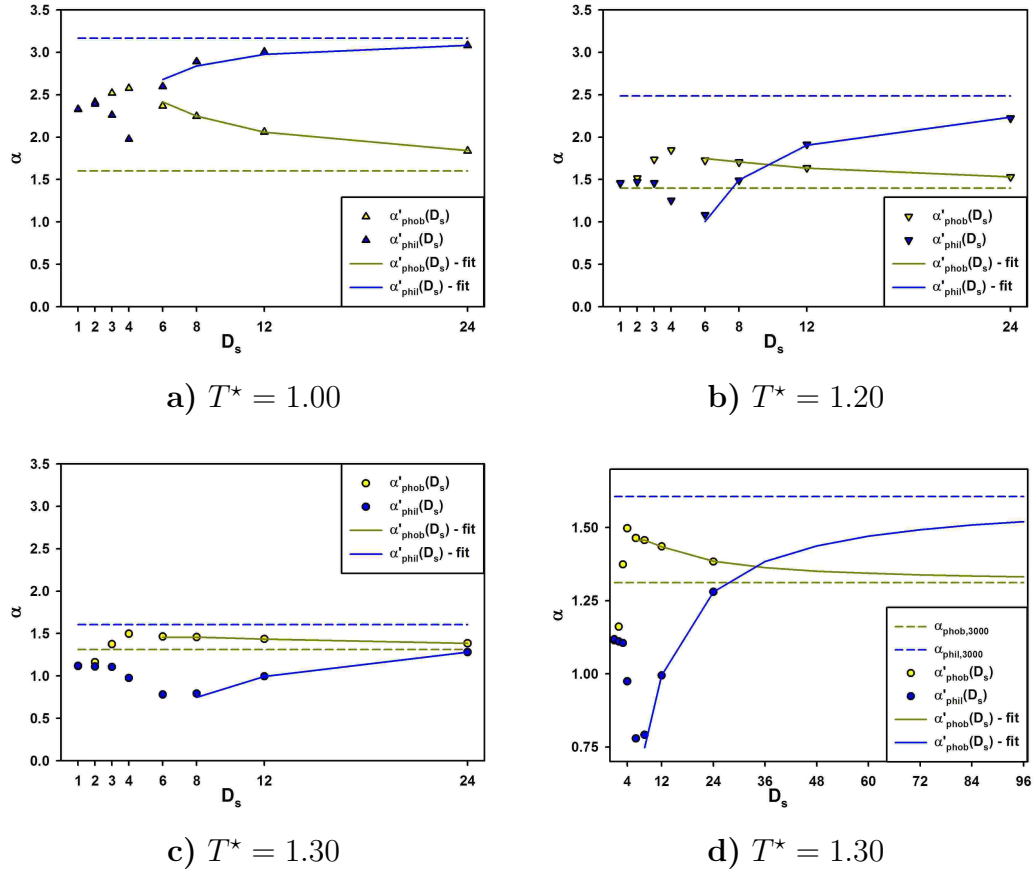


Abbildung 5.50: Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben $\alpha'_{phob}(D_s)$ bzw. hydrophilen $\alpha'_{phil}(D_s)$ Domänen mit der Kantenlänge D_s für drei verschiedene reduzierte Temperaturen T^*

Die Oberflächenkonzentration über homogenen Oberflächen $\alpha_{phob,3000}$ und $\alpha_{phil,3000}$ sind als Grenzfall unendlich großer Domänen angegeben. Die partiellen Oberflächenkonzentrationen nach (5.18) werden als Linien dargestellt.

Die Adsorption an kleineren Domänen können mit diesem Modell nicht beschrieben werden, da sich grundsätzlich andere Strukturen über den Oberflächen ausbilden. Über kleinen Domänen bilden sich Admicellen, die sich in ihrer Struktur stark von den Adsorptionsschichten über homogenen Oberflächen unterscheiden. Für Domänen der Größe $D_s = 4\sigma$, was der doppelten Länge der hydrophoben Ketten entspricht, bilden sich Wurmmicellen, die senkrecht auf der Oberfläche adsorbiert sind. Der hydrophobe Kern dieser Wurmmicellen adsorbiert dabei an den hydrophoben Domänen, die hydrophilen Kopfsegmente adsorbieren an den angrenzenden hydrophilen Oberflächensegmenten. In **Abb. 5.52** werden die Strukturen über den schachbrettartigen Oberflächen gezeigt. Für die Domänengrößen $D_s > 6\sigma$ werden hier Bereiche mit Bischicht- bzw. Monoschichtstrukturen vorgefunden, die den Aggregaten über homogenen Oberflächen entsprechen.

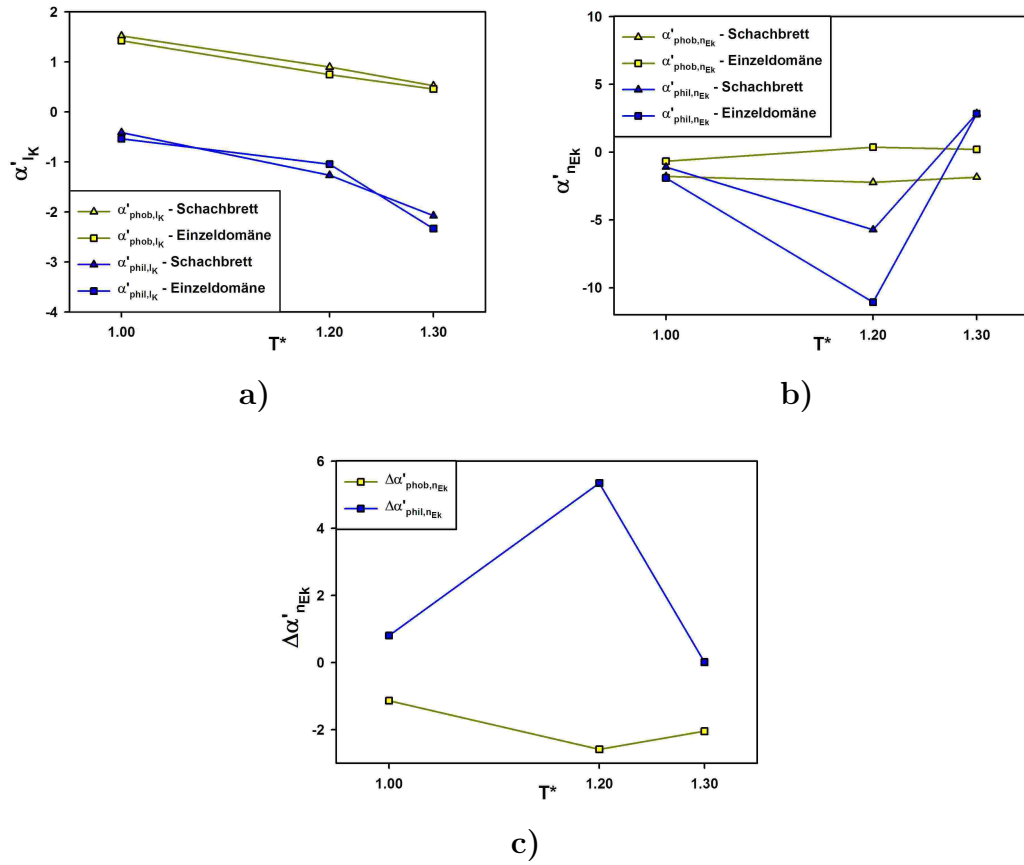


Abbildung 5.51: Vergleich zwischen Koeffizienten von (5.18) für schachbrettartige Oberflächen und Einzeldomänen.

- a) Vergleich der Einflüsse der Domänenkanten
- b) Vergleich der Einflüsse der Domänenecken
- c) Einfluss der Brückenbildung zwischen Domänen schachbrettartiger Oberflächen

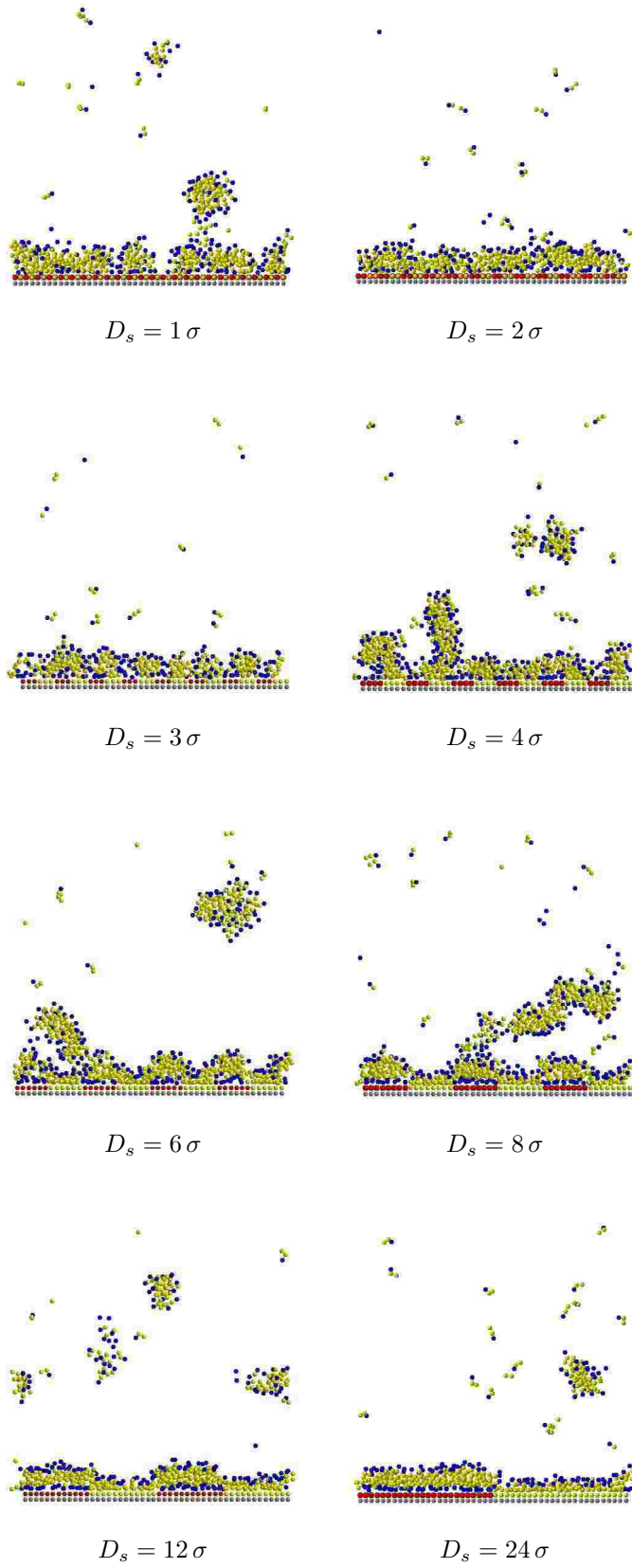


Abbildung 5.52: Schnitt durch die Aggregatstrukturen über schachbrettartigen Oberflächen bei $T^* = 1.00$.

5.4 Adsorption an gekrümmten Oberflächen

Im Rahmen des verwendeten Modells wurde die Adsorption an gekrümmten Oberflächen mit verschiedenen Krümmungsradien untersucht. Zusätzlich zur ebenen Oberfläche wurden dazu zwei Kugeln mit unterschiedlichem Durchmesser $D_k = 16\sigma$ und $D_k = 26\sigma$ erstellt. Diese Durchmesser entsprechen 7.5 bzw. 15 nm. Durch hydrothermale Verfahren können zum Beispiel Nanopartikel aus Titandioxid in dieser Größe hergestellt werden [91]. Die Simulationen wurden mit den Modellparametern, wie in **Tab. 5.1** angegeben, durchgeführt. Die Konzentration ϕ wurde so eingestellt, dass die Oberflächen vollständig mit geschlossenen Bischichten bedeckt waren. Die zusätzliche Krümmung der Oberfläche wirkt sich hauptsächlich auf die Asymmetrie der Bischicht aus. In der äußeren Teilschicht können sich durch die Krümmung eine größere Anzahl Modellmoleküle anordnen. **Abb. 5.53** zeigt die drei verglichenen Strukturen.

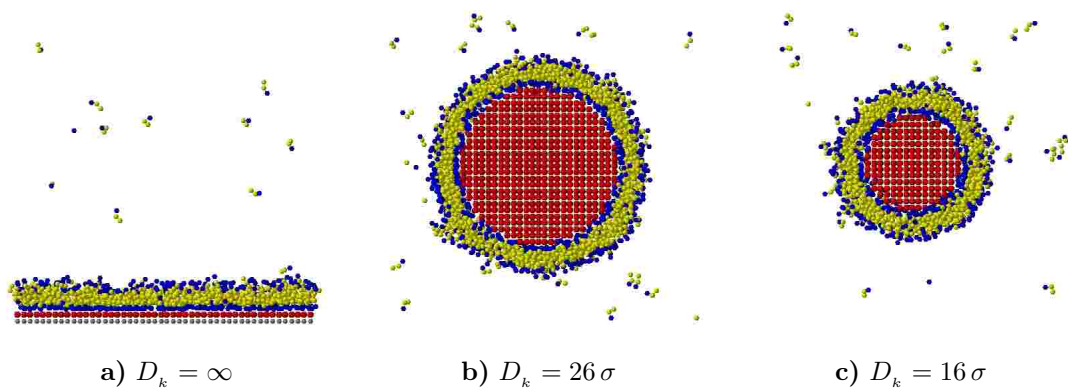


Abbildung 5.53: Querschnitte der gekrümmten Oberflächen und der adsorbierten Bischicht für $T^* = 1.0$, $r_s = 1.73\sigma$, $\varepsilon_s = 0.5$ und $\varepsilon_{ad} = -0.5$.

Tab. 5.8 fasst die Ergebnisse der Simulationen zusammen.

Durch die Krümmung der Oberfläche steht den Kettensegmenten, der direkt adsorbierten Moleküle, ein größerer Raum zum Anordnen in der Bischicht zur Verfügung. Dieser Sachverhalt wirkt sich jedoch nur bei relativ starker Krümmung auf die Packungsdichte der direkt adsorbierten Moleküle aus. Die äußere Teilschicht weist durch ihren größeren Radius eine größere Fläche auf. Darum wächst die Oberflächenkonzentration mit abnehmendem Krümmungsradius der Partikel. Das ist der Fall, da sich die Oberflächenkonzentration auf die Feststoffoberfläche bezieht und die äußere Teilschicht bei gleicher Packungsdichte eine größere Molekülanzahl aufnehmen kann.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der Adsorption an gekrümmten Oberflächen

Größe	Ebene	Kugel $D_k = 26 \sigma$	Kugel $D_k = 16 \sigma$
Krümmungsradius der Oberfläche	∞	13σ	8σ
Radius der direkt adsorbierten <i>HEAD</i> -Segmente	∞	13.43σ	8.55σ
Radius der äußeren <i>HEAD</i> -Segmente	∞	16.88σ	11.98σ
Schichtdicke h der Bischicht	4.73σ	4.45σ	4.43σ
Molekülanzahl der direkt adsorbierten Moleküle	1246.65	1253.81	526.13
Molekülanzahl der äußeren Teilschicht	1144.74	1609.97	778.22
Molekülanzahl in der Bischicht	2391.38	2863.78	1304.36
Feststoffoberfläche	$2304 \sigma^2$	$2123.72 \sigma^2$	$804.25 \sigma^2$
Oberflächenkonzentration	$\alpha = 3.11 \text{ seg}/\sigma^2$	$\alpha = 4.05 \text{ seg}/\sigma^2$	$\alpha = 4.87 \text{ seg}/\sigma^2$
Fläche durch die Zentren der direkt adsorbierten <i>HEAD</i> -Segmente	$2304 \sigma^2$	$2266.53 \sigma^2$	$919.08 \sigma^2$
<i>HEAD</i> -Dichte auf der inneren Oberfläche	$0.54 \text{ seg}/\sigma^2$	$0.55 \text{ seg}/\sigma^2$	$0.57 \text{ seg}/\sigma^2$
Fläche durch die Zentren der äußeren <i>HEAD</i> -Segmente	$2304 \sigma^2$	$3580.59 \sigma^2$	$1803.00 \sigma^2$
<i>HEAD</i> -Dichte auf der äußeren Oberfläche	$0.50 \text{ seg}/\sigma^2$	$0.45 \text{ seg}/\sigma^2$	$0.43 \text{ seg}/\sigma^2$

Die Krümmung der Bischicht wirkt sich jedoch auch auf die *HEAD*-Dichte der äußeren Teilschicht aus. Die Kettensegmente müssen sich hier auf kleinerem Raum anordnen. Dies hat jedoch nur einen kleinen Einfluss auf die *HEAD*-Dichte dieser Teilschicht, welche mit steigender Krümmung leicht abnimmt.

So von adsorbierten Tensidmolekülen umgebene Feststoffpartikel weisen untereinander eine Kraft auf, welche der Agglomeration der Feststoffpartikel entgegenwirkt, sobald die Tensidaggregate in Wechselwirkung treten. Diese Kraft wirkt der Agglomeration entgegen, weil eine Störung der Bischichtstruktur zu einer höheren Systemenergie führt [92].

5.5 Adsorption von Tensidmodellen, die im Volumen bevorzugt Kugel- und Wurm- micellen bilden

Auch die Adsorption von Molekülmodellen mit anderen Wechselwirkungsparametern wurde untersucht. Dafür wurden Simulationen mit den Molekülparametern $r_s = 1.10\sigma$, $\varepsilon_s = 1.55$ und $T^* = 1.0$, wie in Abschnitt 4.2, durchgeführt. Diese Parameter gehören zu Tensidmodellen, welche in der Lösungsphase stabile Kugel- und Wurm micellen bilden. Die homogenen hydrophilen Oberflächen besitzen die gleichen Eigenschaften wie in Abschnitt 5 ab Seite 40. Die resultierende Isotherme mit $T^* = 1.0$ und $\varepsilon_{ads} = -0.5$ ist in **Abb. 5.54** dargestellt. Die Form dieser Isothermen ähnelt denen der unterkritischen Isothermen in **Abb. 5.2**. Jedoch unterscheidet sich die Struktur der adsorbierten Aggregate stark von den in **Abb. 5.13** gezeigten.

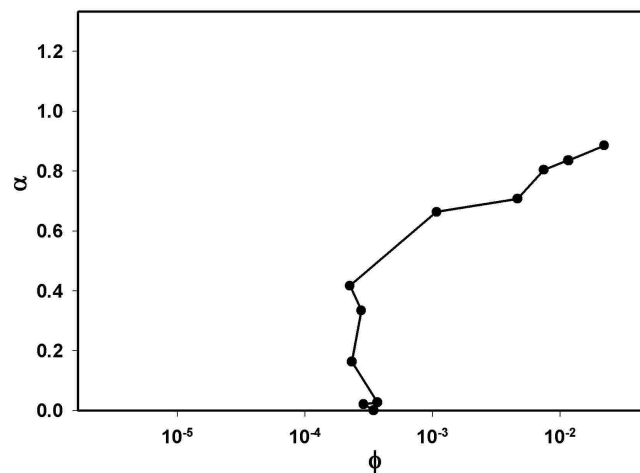


Abbildung 5.54: Isotherme der Adsorption an einer homogenen hydrophilen Oberfläche ($\varepsilon_{ads} = -0.5$) bei $T^* = 1.0$, Molekülparameter: $r_s = 1.10\sigma$, $\varepsilon_s = 1.55$ und $T^* = 1.0$,

Die Moleküle aggregieren unterhalb und oberhalb der CMC zu gewundenen adsorbierten Wurm micellen, die sich bei hohen Oberflächenkonzentrationen zu einem Netzwerk anordnen. Diese Strukturen sind in **Abb. 5.55** dargestellt.

Ähnliche Strukturen wurden auch in AFM–Untersuchungen [93,94] von adsorbierten Aggregaten gefunden.

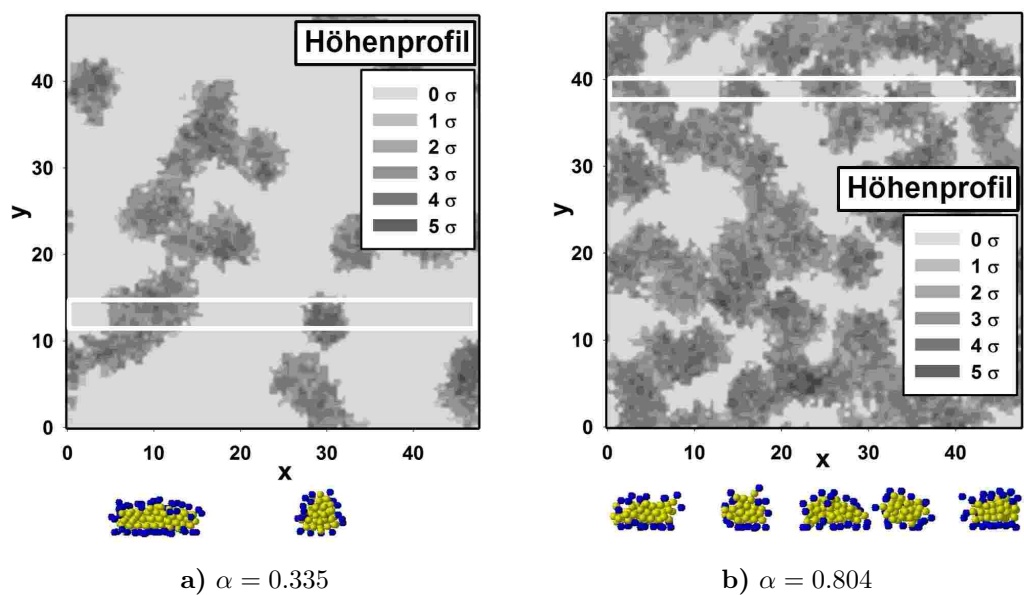


Abbildung 5.55: Höhenprofil und der Querschnitt der Oberflächenaggregate für $T^* = 1.0$, $r_s = 1.10\sigma$ und $\varepsilon_s = 1.55$.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden off-lattice Monte-Carlo-Simulationen einfacher Tensidmodelle präsentiert. Die Aggregatstrukturen im Lösungsvolumen und an Feststoffoberflächen wurden untersucht. Zur Simulation wurde dafür das kanonische und das großkanonische Ensemble verwendet.

Das verwendete Modellmolekül stellt das einfachste flexible Molekülmodell dar. Es besteht aus einem hydrophilen Kopfsegment und zwei hydrophoben Kettensegmenten. Jedes dieser coarse-grained Segmente beschreibt dabei mehrere Atome des Moleküls und Teile seiner Solvathülle. Alle Segmente sind gleich groß ($\sigma = 0.583 \text{ nm}$) und können sich nicht durchdringen. Dadurch schränkt sich der Winkel zwischen den gleich langen Bindungen auf 120° ein. Zwischen den Segmenten wurden Square-Well-Wechselwirkungen benutzt, um den Hydrophoben Effekt und andere Wechselwirkungen zu simulieren. Die Einflüsse des Lösungsmittels wurden dabei durch ein implizites Lösungsmittelmodell dargestellt.

Das Phasenverhalten der Tensidmodelle im Lösungsvolumen zeigt eine Vielzahl unterschiedlicher Aggregatformen. Abhängig von der Reichweite und der Stärke der Wechselwirkung treten Kugelmicellen, Wurmmicellen, Bishichten und Vesikel auf. Die CMC, die Micellgrößenverteilung und die Form der Micellen wurden ermittelt. Die Auswirkung des osmotischen Drucks Π_o auf die Formfluktuationen der Vesikeloberfläche konnte, ausgehend von der elastischen Konstanten κ eines leeren Vesikels ($\Pi_o = 0$), berechnet werden. Diese Voraussagen wurden mit den Ergebnissen der Simulationen gefüllter Vesikel ($\Pi_o > 0$) verglichen. Der Einfluss des osmotischen Druckes auf die Formfluktuation der Vesikeloberfläche lässt sich, selbst für die hier untersuchten sehr kleinen Vesikel, gut beschreiben.

Die Adsorption der Tensidmodelle an hydrophilen Feststoffoberflächen wurde für verschiedene Temperaturen untersucht. Aus den Ergebnissen der Simulationen wurden Adsorptionsisothermen erstellt. Diese Isothermen lassen sich, in Übereinstimmung mit dem 4-Regionen-Modell [18, 23, 21], in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration ϕ in vier unterschiedliche Regionen einteilen. In Region I (Henry-Adsorption) steigt die Oberflächenkonzentration α linear mit der Tensidkonzentration in der Lösung ϕ an. Mit einsetzender Aggregation der Moleküle an der Oberfläche nimmt die Oberflächenkonzentration α in der Region II stark zu. Hier wird ein konvexer Isothermenverlauf gefunden. Unterhalb der kritischen Temperatur ($T^* < T_c^*$) wird Region II in eine Region IIa und Region IIb unterteilt. Die Isotherme weist in Region IIb im μVT Ensemble einen Sprung und im NVT Ensemble einen negativen Anstieg auf. Die im NVT Ensemble simulierten Punkte der Adsorptionsisothermen zeigen hier mit steigender Oberflächenkonzentration α eine leicht

abnehmende Tensidkonzentration ϕ . In Region III steigt α mit zunehmender Konzentration ϕ weiter an, es wird eine konkave Krümmung der Isotherme beobachtet. Nimmt die Oberflächenkonzentration α mit steigender Tensidkonzentration ϕ nicht mehr signifikant zu, ist Region IV erreicht.

Durch die Einführung der Region IIb in das 4-Regionen-Modell stimmt dieses nun mit dem prinzipiellen Isothermenverlauf einer zweidimensionalen Kondensation an der Oberfläche [57, 63, 64] überein. Es konnten sowohl die zweidimensionale Kondensation als auch das 4-Regionen-Modell durch Simulationen bestätigt werden.

Bei niedrigen Tensidkonzentrationen ϕ adsorbieren die Moleküle an der Feststoffoberfläche ohne mit anderen Molekülen in Wechselwirkung zu treten (Region I). Unterhalb von T_c^* bildet sich ab einer bestimmten Tensidkonzentration ϕ (der CSAC) ein einzelner Bischichtpatch. Dieser wird in Region IIb (NVT Ensemble) mit steigender Molekülanzahl N_m größer, bis die gesamte Oberfläche mit einer Bischicht bedeckt ist. Die Tensidkonzentration ϕ nimmt dabei leicht ab. Oberhalb der kritischen Temperatur T_c^* treten oberhalb der CSAC mehrere adsorbierte Aggregate auf. Ihre Anzahl und Größe steigt mit steigender Konzentration ϕ an, bis sich ein Netzwerk aus diesen Admicellen bildet. Die Clustergrößenverteilung der adsorbierten Aggregate ist oberhalb der kritischen Temperatur T_c^* monoton fallend. In Region III werden weitere Moleküle in die Oberflächenaggregate eingebaut. Steigt die Konzentration ϕ weiter an, bilden sich oberhalb der CAC in der Lösung Aggregate. Die Oberflächenkonzentration nimmt mit steigender Tensidkonzentration ϕ nur noch wenig oder nicht mehr zu.

Die errechneten Isothermen wurden mit verschiedenen Adsorptionsmodellen verglichen. Dabei wurde deutlich, dass ausgehend von der Isothermenform keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Struktur der adsorbierten Aggregate möglich sind. Abhängig vom Verhältnis der Adsorptionsenergie zur Stärke des Hydrophoben Effektes wurden verschiedene Strukturen der adsorbierten Schichten beobachtet. Eine stark attraktive Wechselwirkung der Kopfsegmente mit der Oberfläche führt dabei zur Bildung von Hemimicellen, Monoschichten und erst bei höheren Tensidkonzentrationen ϕ zum Auftreten stark asymmetrischer Bischichten. Weniger starke Adsorption der Kopfsegmente führt direkt zur Bildung eines Bischichtpatches, welcher mit steigender Tensidkonzentration ϕ wächst und schließlich die Oberfläche als geschlossene Bischicht bedeckt. Die Anzahl der direkt adsorbierten Moleküle dieser Bischichten ist dabei nicht wesentlich größer als die Anzahl der Moleküle die mit ihren Köpfen der Lösung zugewandt sind. Diese Bischichten sind relativ symmetrisch. Im Parameterbereich zwischen Monoschicht und symmetrischer

Bischicht konnten viele Zwischenstrukturen beobachtet werden. Die der Lösung zugewandte Teilschicht der Aggregate kann dabei als Hemimicellen auf dem hydrophoben Teil der direkt adsorbierten Teilschicht betrachtet werden.

Der Einfluss von Oberflächen mit Bereichen unterschiedlicher Adsorptionsenergie auf die Adsorptionsisothermen wurde untersucht. Die gewichtete lineare Superposition der Adsorptionsisothermen unterschiedlicher homogener hydrophiler Oberflächen liefert auch unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* einen annähernd sigmoidalen Verlauf. Eine Anordnung unterschiedlich stark adsorbierender Domänen auf einer Oberfläche führt zu einer sigmoidalen Adsorptionsisothermen. Die verschiedenen Bereiche negativen Anstiegs (Region IIb) der Isotherme sind hier wesentlich kleiner als die der Superposition der homogenen Oberflächen.

Die Adsorption an heterogenen Oberflächen mit hydrophilen und hydrophoben Domänen wurde für unterschiedliche Domänengrößen D_s simuliert. Dabei wurden Oberflächen mit schachbrettartigem Muster und Einzeldomänen verwendet. Heterogene Oberflächen mit hydrophilen und hydrophoben Domänen können ab einer Domänengröße von $D_s > 6\sigma$ als homogene Oberflächen mit Kanten- und Eckeneffekten beschrieben werden. Auf kleineren Oberflächendomänen bilden sich Aggregate, die sich in ihrer Struktur stark von denen auf homogenen Oberflächen unterscheiden.

Der Einfluss gekrümmter Feststoffoberflächen auf die Struktur der darauf adsorbierten Bischicht wurde untersucht. Dazu wurden kugelförmige Feststoffpartikel mit einem Durchmesser von 7.5 bzw. 15 nm im Rahmen des Modells erstellt. Durch eine Krümmung der adsorbierenden Feststoffoberfläche können in der Teilschicht mit dem größeren Krümmungsradius eine größere Anzahl Modellmoleküle in die Bischicht eingebaut werden. Den Kettensegmenten dieser gekrümmten Teilschicht steht jedoch in der Schicht ein kleinerer Raum als in einer ebenen Bischicht zur Verfügung. Deswegen nimmt die Molekülanzahl der Teilschicht nicht direkt mit der Fläche, die von den Zentren der *HEAD*-Segmente aufgespannt wird, zu.

Auch für Molekülmodelle mit anderen Wechselwirkungsparametern wurde die Adsorption an ebenen homogenen Feststoffoberflächen untersucht. Die verwendeten Molekülmodelle bilden in der Lösungsphase stabile Kugel- und Wurmmicellen. An der Oberfläche werden dabei wurmartige Admicellen gebildet. Bei hohen Konzentrationen ϕ bilden sich hier Netzwerke dieser Admicellen. Bischichtstrukturen wurden mit diesem Parametersatz nicht beobachtet. Die Adsorptionsisotherme weist jedoch eine ähnliche Form wie die der bischichtbildenden Tensidmodelle unterhalb der kritischen Temperatur T_c^* auf.

Abhängig von Wechselwirkungsreichweite, Temperatur und Stärke des Hydrophoben Effektes entstehen in der Lösung unterschiedlich strukturierte Aggregate. Die Adsorption an Feststoffoberflächen verändert die Struktur dieser Aggregate nicht grundlegend. Modellmoleküle, die in der Lösung zu Bishichtstrukturen aggregieren, bilden an der Oberfläche ebenfalls Bishichtstrukturen. Die Stärke der Adsorptionsenergie hat dabei maßgeblichen Einfluss auf die direkt adsorbierte Teilschicht. Modellmoleküle, die in der Volumenphase bevorzugt Micellen bilden, aggregieren auch an der Oberfläche zu Micellen.

A Anhang

A.1 Berechnung ausgewählter Größen

War im Verlauf der Simulation das Gleichgewicht erreicht, wurden weitere $10 \cdot 10^6 - 85 \cdot 10^6$ MCS durchgeführt. Diese im Verlauf der Produktion erstellten Systemkonfigurationen Γ_i wurden zur Berechnung der jeweiligen Zielgrößen genutzt.

A.1.1 Die Systemenergie

Die Systemenergie E ist der Ensemblemittelwert der Hamiltonfunktion \mathcal{H} .

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^A \mathcal{H}(\Gamma_i) \quad (\text{A.1})$$

Die mittlere Energie pro Molekül E_{mol} ergibt sich als Quotient aus dem Mittelwert der Hamiltonfunktion der betrachteten Moleküle und deren mittlerer Anzahl.

$$E_{mol} = \left\langle \frac{\mathcal{H}}{N_m} \right\rangle_A \quad (\text{A.2})$$

A.1.2 Die Wärmekapazität

Die Wärmekapazität pro Molekül C_V erhält man aus der mittleren quadratischen Fluktuation der Systemenergie [7, 27].

$$C_V = \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}{N_m (T^*)^2} \quad \begin{array}{ll} \mathcal{H} & - \text{ Hamiltonfunktion} \\ N_m & - \text{ Molekülanzahl} \\ T^* & - \text{ reduzierte Temperatur} \end{array} \quad (\text{A.3})$$

Diese einfache Gleichung kann aus der Temperaturableitung der Systemenergie ermittelt werden. Die Zustandssumme \mathcal{Z} für das betrachtete Ensemble ergibt sich aus der Summe aller Systemkonfigurationen Γ .

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B \cdot T}} \quad \begin{array}{ll} \mathcal{Z} & - \text{ kanonische Zustandssumme} \\ \mathcal{H} & - \text{ Hamiltonfunktion von } \Gamma_i \\ k_B & - \text{ Boltzmannkonstante} \\ T & = \text{ Temperatur} \end{array} \quad (\text{A.4})$$

Die Wahrscheinlichkeit P_i einer Konfiguration Γ_i mit der Energie $\mathcal{H}(\Gamma_i)$ ist mit

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}} \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B \cdot T}} \quad \begin{array}{ll} \mathcal{Z} & - \text{ kanonische Zustandssumme} \\ \mathcal{H}(\Gamma_i) & - \text{ Hamiltonfunktion von } \Gamma_i \\ k_B & - \text{ Boltzmannkonstante} \\ T & = \text{ Temperatur} \end{array} \quad (\text{A.5})$$

gegeben. Aus (A.5) und (A.4) folgt eine Normierung der Gesamtwahrscheinlichkeit auf 1.

$$\sum P_i = 1 \quad (\text{A.6})$$

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \sum_i P_i \cdot \mathcal{H}(\Gamma_i) = \sum_i \frac{\mathcal{H}(\Gamma_i) \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}} \quad (\text{A.7})$$

$$C_V = \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_i \frac{\mathcal{H}(\Gamma_i) \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}(T)} \right) \quad (\text{A.8})$$

Mit Hilfe der Quotientenregel ergibt sich

$$C_V = \frac{\frac{1}{k_B T^2} \sum_i \mathcal{H}(\Gamma_i)^2 \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}} \mathcal{Z} - \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \cdot \sum_i \mathcal{H}(\Gamma_i) \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}^2} \quad (\text{A.9})$$

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i \frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)^2 \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \cdot \sum_i \mathcal{H}(\Gamma_i) \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}} \quad (\text{A.10})$$

Durch Einsetzen von (A.11) und (A.12) in (A.10).

$$\frac{1}{k_B T^2} \sum_i \frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)^2 \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}} = \frac{1}{k_B T^2} \langle \mathcal{H}^2 \rangle \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i \mathcal{H}(\Gamma_i) \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}} \quad (\text{A.12})$$

ergeben sich:

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \frac{1}{k_B T^2} \frac{\sum_i \mathcal{H}(\Gamma_i) \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}} \cdot \sum_i \mathcal{H}(\Gamma_i) \cdot e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}^2} \quad (\text{A.13})$$

$$\sum_i \frac{\mathcal{H}(\Gamma_i) e^{-\frac{\mathcal{H}(\Gamma_i)}{k_B T}}}{\mathcal{Z}} = \langle \mathcal{H} \rangle \quad (\text{A.14})$$

$$C_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \frac{1}{k_B T^2} \langle \mathcal{H} \rangle \langle \mathcal{H} \rangle \quad (\text{A.15})$$

$$C_V = \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle \langle \mathcal{H} \rangle}{k_B T^2} = \frac{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}{k_B T^2} \quad (\text{A.16})$$

A.1.3 Die Konzentration

Als Konzentrationsmaß wird entweder die Segmentdichte im Volumen ϕ oder der Volumenbruch ϕ_v verwendet, wobei gilt

$$\begin{aligned}\phi &= \left\langle \frac{3 \cdot N_m}{V} \right\rangle_A & \phi &- \text{Konzentration} \\ N_m &- \text{Molekülanzahl} \\ V &- \text{Volumen der Simulationsbox} \\ \phi_v &= \left\langle \frac{3 \cdot N_m \cdot V_s}{V} \right\rangle_A & \phi_v &- \text{Volumenbruch} \\ V_s &- \text{Volumen eines Segmentes}\end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

N_m entspricht der Molekülanzahl, V_s dem Volumen einer Segmentkugel und V dem betrachteten Teilvolumen innerhalb der Simulationsbox. Das Volumen eines Moleküls wird dabei als Summe der Volumina der drei Segmentkugeln mit dem Durchmesser $d = \sigma$ angenommen. Die Auswertung erfolgt in einem Teilvolumen, welches in x und y -Richtung die gesamte Simulationsbox und in z -Richtung einen Bereich zwischen $z \geq 20\sigma$ und $z < 40\sigma$ einnimmt. Dadurch werden eventuelle Depletionseffekte an der Oberfläche oder der Wasserschicht, die den oberen Abschluss der Simulationsbox bildet, nicht mit in die Berechnung einbezogen.

Dabei wird ϕ in Segmente pro Volumen seg/σ^3 angegeben. Durch Einsetzen der Modellparameter kann ϕ formal in eine molare Konzentration c_{mol} umgerechnet werden.

$$\begin{aligned}c_{mol} &= \phi \cdot \frac{1}{\sigma^3 \cdot N_A \cdot 3 \cdot 1000} & c_{mol} &- \text{molare Konzentration} \\ \phi &- \text{Konzentration in } seg/\sigma^3 \\ \sigma &- \text{Längeneinheit des Modells} \\ N_A &- \text{Avogadro-Konstante}\end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$c_{mol} = \phi \cdot \frac{1}{(0.583 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 1000} = \phi \left[\frac{seg}{\sigma^3} \right] \cdot 2.7943 \left[\frac{\sigma^3 \cdot mol}{seg \cdot l} \right] \quad (\text{A.19})$$

A.1.4 Die Clustergrößenverteilung

Als Aggregat oder Cluster wird eine Anzahl von Molekülen definiert, welche miteinander in Wechselwirkung stehen. Im Rahmen des verwendeten Modells gehört ein Molekül zu einem Cluster, wenn der Mittelpunkt mindestens eines hydrophoben Segmentes des Moleküls weniger als r_s vom Mittelpunkt eines hydrophoben Segmentes des Clusters entfernt ist. Die Verteilungsfunktion der Clustergröße $P(N)$ wird jeweils aus mindestens $A = 200$ verschiedenen Systemkonfigurationen ermittelt.

$$P(N) = \left\langle \frac{g(N)}{\sum_{N_{mic}} g(N)} \right\rangle_A \quad \begin{array}{ll} N_{mic} & - \text{Molekülanzahl pro Cluster} \\ g(N) & - \text{Anzahl der Cluster der Größe } N_{mic} \end{array} \quad (\text{A.20})$$

Ein Cluster, der N_{mic} Moleküle enthält, kommt mit der Wahrscheinlichkeit $P(N)$ vor.

Steht ein Kopfsegment eines Clusters mit der Oberfläche in Wechselwirkung, wird das gesamte Aggregat als an der Oberfläche adsorbiert angesehen. Damit ergibt sich die Oberflächenkonzentration α als Quotient aus der Summe aller Segmente, die sich in Clustern an der Oberfläche befinden, und der Projektion der adsorbierenden Oberfläche.

$$\alpha = \frac{\left\langle \sum_{N_{mic}} 3 \cdot N_{mic} \cdot g(N)_{ads} \right\rangle_A}{48^2} \quad \begin{array}{ll} \alpha & - \text{Oberflächenkonzentration} \\ N_{mic} & - \text{Molekülanzahl pro Cluster} \\ g(N)_{ads} & - \text{Anzahl der Cluster der Größe } N_{mic} \text{ die an der Oberfläche adsorbiert sind} \end{array} \quad (\text{A.21})$$

Dabei wird α in Segmente pro Oberfläche seg/σ^2 angegeben. Analog zu (A.18) kann auch die Oberflächenkonzentration als molare Größe angegeben werden.

$$\alpha_{mol} = \alpha \cdot \frac{1}{\sigma^2 \cdot N_A \cdot 3 \cdot 1000} \quad \begin{array}{ll} \alpha_{mol} & - \text{molare Oberflächenkonzentration} \\ \alpha & - \text{Oberflächenkonzentration in } seg/\sigma^2 \\ \sigma & - \text{Längeneinheit des Modells} \\ N_A & - \text{Avogadro-Konstante} \end{array} \quad (\text{A.22})$$

$$\alpha_{mol} = \alpha \cdot \frac{1}{(0.583 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3} = \alpha \left[\frac{seg}{\sigma^2} \right] \cdot 1.6291 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\sigma^2 \cdot mol}{seg \cdot m^2} \right] \quad (\text{A.23})$$

Anhand dieser Einteilung können nun Eigenschaften, wie N_m , E_{mol} , C_V oder $P(i)$ der Oberflächenaggregate separat berechnet werden.

A.1.5 Die Hydrophobierung der Oberfläche

Zur Bestimmung der hydrophobierten Oberfläche wird die Projektion der Oberfläche in gleich große quadratische Zellen mit einer Fläche von jeweils $0.25 \sigma^2$ eingeteilt. Im Zentrum jeder Zelle wird auf der Oberflächennormalen ein Probesegment mit dem Durchmesser 1σ in Richtung Oberfläche herangeführt. Hat dieses Probesegment Kontakt mit einer harten Kugel eines *SEG*-, *HEAD*- oder *ADS*-Segmentes*, nimmt die jeweilige Zelle die Identität des betreffenden Segmentes an. Die Auswertung wird demnach mit dem gleichen coarse-grained Modell wie die Simulation durchgeführt. Außerdem wird gleichzeitig die Höheninformation z des Kontaktes gespeichert, wodurch sich ein Höhenprofil $h(x, y)$ der Oberflächenaggregate erstellen lässt. *HEAD*- und *ADS*-Segmente werden als hydrophil und *SEG*-Segmente als hydrophob eingestuft. Dieser Ablauf wird in **Abb. A.1** schematisch dargestellt. Nach der Summation über alle Zellen kann dann eine Aussage über den Grad der Hydrophobierung gemacht werden. Die hydrophobe Fläche ist hier die Projektion der nicht von Köpfen abgeschirmten Fläche von hydrophoben Segmenten. Der Anteil der hydrophobierten Oberfläche A_{phob} ergibt sich als Quotient aus der hydrophobierten Oberfläche und der Projektion der Gesamtfläche. **Abb. A.2** verdeutlicht die Einteilung der Oberfläche an einem kleinen Ausschnitt eines Oberflächenaggregates.

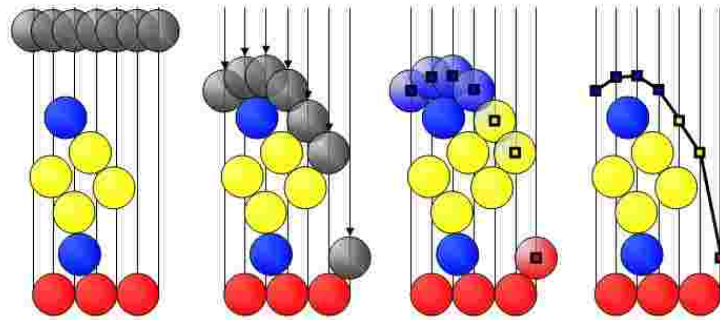
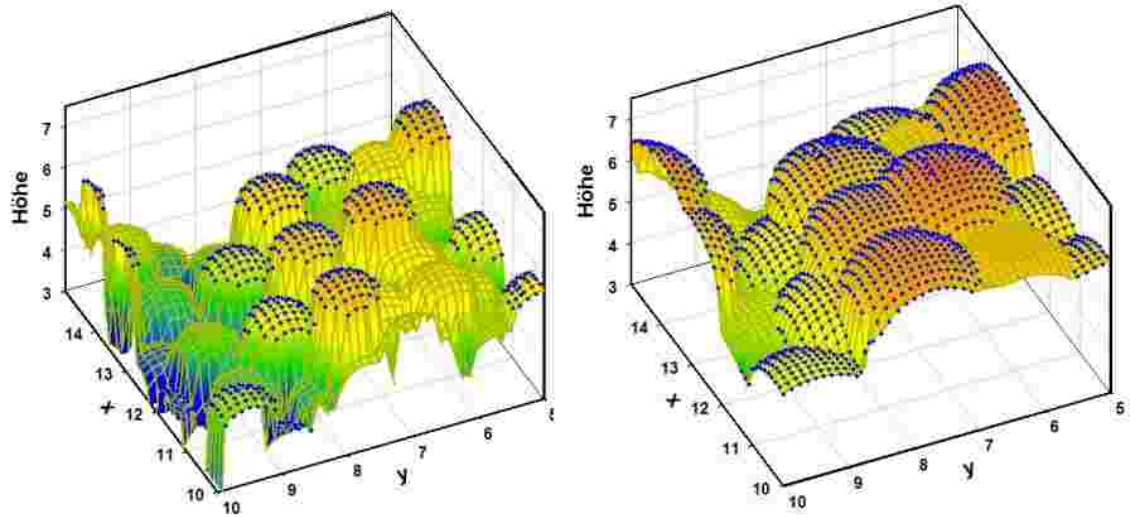
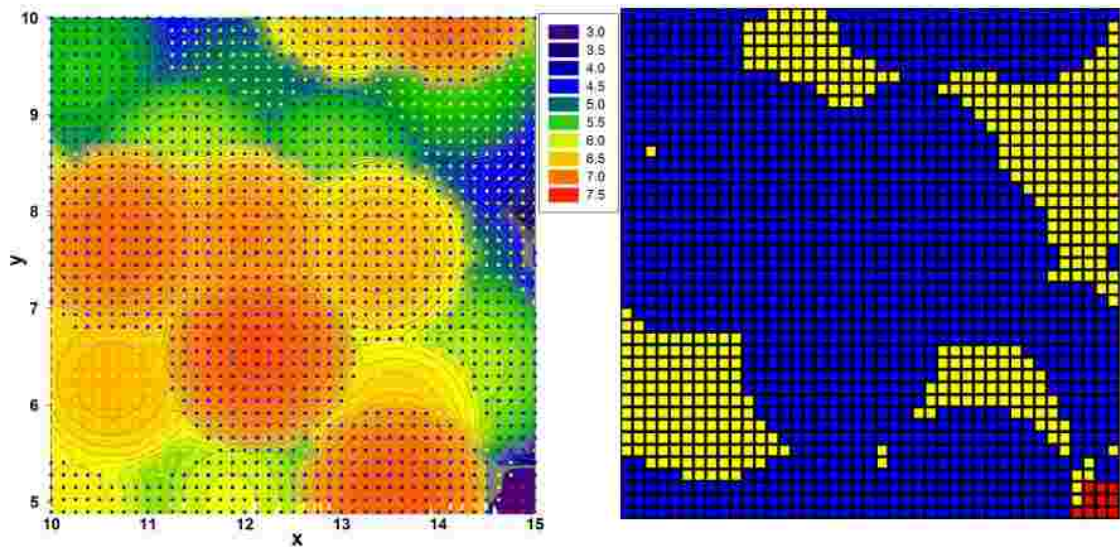


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Ablaufes zur Ermittlung der Hydrophobierung und des Oberflächenprofils. Hydrophile Segmente sind blau (*HEAD*) bzw. rot (*ADS*), hydrophobe Segmente gelb (*SEG*) und Probesegmente grau gekennzeichnet.

*welche ebenfalls einen Durchmesser von 1σ haben



a) Profilsicht des Teils eines Oberflächenaggregates. Links sind die Hartkugeln der Segmente dargestellt. Rechts sieht man das gleiche Teilstück mit den Kontaktradien der Segmente mit dem Probesegment.



b) Projektion des gleichen Ausschnittes, links mit Höheninformation und rechts Einteilung zur Berechnung von A_{phob} .

Abbildung A.2: Darstellung des Teils eines Oberflächenaggregates. Hydrophile Kontakte sind blau (*HEAD*) bzw. rot (*ADS*) und hydrophobe Kontakte gelb (*SEG*) gekennzeichnet.

A.1.6 Das Segmentflächendichteprofil

Zur genaueren Beschreibung der Oberflächenaggregate wird das Segmentflächendichteprofil $d_{\Delta z}$ berechnet. Dazu wird die Simulationsbox in parallel zur Oberfläche liegende Volumenscheiben mit der Dicke Δz eingeteilt. Durch Auszählen der Segmentmittelpunkte in der jeweiligen Volumenscheibe wird die Segmentflächendichte ermittelt. Teilt man nun durch die Gesamtzahl der Segmente, erhält man eine normierte Wahrscheinlichkeit der Segmentverteilung $P(z)$ entlang der z -Achse.

Durch die Segmentflächendichte der Köpfe $P_{HEAD}(z)$ lässt sich eine Bilschicht in zwei Teilschichten unterteilen. Im Folgenden wird die Teilschicht, deren Kopfsegmente an der Oberfläche adsorbiert sind, als Teilschicht A bezeichnet. Die hydrophoben Kettensegmente der Teilschicht A werden von einer zweiten Teilschicht von der Lösung abgeschirmt, diese wird Teilschicht B genannt. Der Symmetrieparameter einer Bilschicht P_{sym} errechnet sich aus dem Quotienten der Molekülanzahlen in den einzelnen Teilschichten.

$$P_{sym} = \left\langle \frac{N_{[B]}}{N_{[A]}} \right\rangle_A$$

P_{sym}	–	Symmetrieparameter
$N_{[A]}$	–	Molekülanzahl der Teilschicht A
$N_{[B]}$	–	Molekülanzahl der Teilschicht B
A	–	Anzahl der verwendeten Konfigurationen

(A.24)

A.1.7 Der Orientierungsordnungsgrad

Für die weitere Charakterisierung der Teilschichten wird der mittlere Orientierungsordnungsgrad S_o , der Kopf-Schwanz-Vektoren der Moleküle zur Schichtnormalen, verwendet [42]. Der Kopf-Schwanz-Vektor \overrightarrow{HS} ist dabei ein Vektor vom Mittelpunkt des Kopfsegmentes zum Mittelpunkt des zweiten Kettensegmentes. Der Winkel zwischen dem Kopf-Schwanz-Vektor und der Schichtnormalen wird mit θ bezeichnet. S_o stellt den Ensemblemittelwert des zweiten Legendre-Polynoms $P_2(\cos \theta)$ dar.

$$S_o = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle_A = \left\langle \frac{\sum_{N_m} (3 \cos^2 \theta_i - 1)}{N_m} \right\rangle_A$$
(A.25)

S_o nimmt Werte zwischen $S_o = P_2(\cos 90^\circ) = -0.5$ und $S_o = P_2(\cos 0^\circ) = P_2(\cos 180^\circ) = 1.0$ an.

A.1.8 Die Randenergie der Oberflächencluster

Um die Oberfläche und die Länge des Randes der Oberflächenaggregate zu bestimmen, wird die gesamte Oberfläche in quadratische Sektoren eingeteilt. Liegt nun ein

Segment des Oberflächenclusters über einem solchen Sektor, wird dieser als belegt markiert.

Um lateral aufgelöste Werte für die adsorbierten Cluster berechnen zu können, werden diese in Bereiche mit gleichem Abstand zum Aggregatrand eingeteilt und diese Zonen getrennt ausgewertet. Ausgehend vom Rand werden dazu immer nur die Sektoren ausgewertet, die mindestens eine Außenkante aufweisen. Bereits ausgewertete Sektoren werden für den nächsten Schritt als Außenbereich markiert. Durch diesen Algorithmus werden die Oberflächenaggregate in Bereiche mit gleichem Abstand zum Patchrand D eingeteilt. Durch weitere Auswertungen können für diese Bereiche bestimmte Messwerte ermittelt werden. Abhängig vom Abstand zum Rand D werden die Molekülanzahl N_D , die Fläche des Bereiches $A(D)$ und die Energie der Moleküle $E(D)$ für die Summe der jeweiligen Sektoren ausgegeben. Aus diesen Daten lassen sich nun weitere nützliche Daten zur weiteren Charakterisierung der Oberflächenaggregate berechnen. Dazu gehören z.B. die mittlere Energie pro Molekül E_D , die mittlere Exzessenergie pro Molekül $\Delta_{ex}E(D)$, die Segmentdichte der Sektoren $\rho(D)$ und bezogen auf die Molekülanzahl des Bischenpatches N_p eine Exzessenergie $\Delta_{ex}E$ für den gesamten Rand des Assoziates.

A.1.9 Das Trägheitsellipsoid

Um die äußere Form beliebiger Aggregate objektiv beurteilen zu können, werden ihre Hauptträgheitsmomente und davon abgeleitet die Trägheitsellipsoide errechnet. Jede Segmentkugel wird dafür als Punktmasse angesehen. Ausgehend vom Massenschwerpunkt \vec{r}_{ms} des Aggregates kann der Trägheitstensor für die Massenverteilung im Cluster ermittelt werden.

$$\vec{r}_{ms} = \frac{\sum_i \vec{q}_i \cdot m_i}{\sum_i m_i} \quad \begin{array}{ll} \vec{r}_{ms} & - \text{Massenschwerpunkt des Aggregates} \\ \vec{q}_i & - \text{Koordinaten des Segmentes } i \\ m_i & - \text{Masse des Segmentes } i \end{array} \quad (\text{A.26})$$

Die Koordinaten des Aggregates werden dann so verschoben, dass der Massenschwerpunkt auf den Koordinatenursprung fällt. Anschließend wird die Trägheitsmatrix Θ im vorliegenden Koordinatensystem aufgestellt.

$$\Theta = \begin{pmatrix} \theta_{xx} & \theta_{xy} & \theta_{xz} \\ \theta_{yx} & \theta_{yy} & \theta_{yz} \\ \theta_{zx} & \theta_{zy} & \theta_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.27})$$

Die einzelnen Elemente des Tensors lassen sich mit (A.28) und (A.29) berechnen. Die Diagonalelemente θ_{xx} , θ_{yy} und θ_{zz} sind durch

$$\begin{aligned}\theta_{xx} &= \sum_i (y_i^2 + z_i^2) \cdot m_i \\ \theta_{yy} &= \sum_i (x_i^2 + z_i^2) \cdot m_i \\ \theta_{zz} &= \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \cdot m_i\end{aligned}\tag{A.28}$$

gegeben. Die gemischten Größen, auch Deviations- oder Zentrifugalmomente genannt, errechnen sich aus dem Produkt der zugehörigen Koordinaten.

$$\begin{aligned}\theta_{xy} &= \theta_{yx} = - \sum_i x_i \cdot y_i \cdot m_i \\ \theta_{xz} &= \theta_{zx} = - \sum_i x_i \cdot z_i \cdot m_i \\ \theta_{yz} &= \theta_{zy} = - \sum_i y_i \cdot z_i \cdot m_i\end{aligned}\tag{A.29}$$

Der Trägheitstensor ist damit symmetrisch zu seiner Hauptdiagonalen. Derartige Tensoren lassen sich, durch Drehen des Koordinatensystems, diagonalisieren. Diese Transformation kann mit Hilfe eines Gauß-Algorithmus durchgeführt werden. Das heißt, alle Deviationsmomente müssen nach der Transformation Null ergeben. Der so erstellte Tensor hat dann eine Form wie in (A.30).

$$\Theta = \begin{pmatrix} \theta_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \theta_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \theta_{zz} \end{pmatrix}\tag{A.30}$$

Wobei nun θ_{xx} , θ_{yy} und θ_{zz} die drei aufeinander senkrecht stehenden Hauptträgheitsmomente repräsentieren. Aus ihnen lassen sich die Längenverhältnisse der Halbachsen a , b und c des Trägheitsellipsoids berechnen.

$$\begin{aligned}a &= \frac{1}{\sqrt{\theta_{xx}}} \\ b &= \frac{1}{\sqrt{\theta_{yy}}} \\ c &= \frac{1}{\sqrt{\theta_{zz}}}\end{aligned}\tag{A.31}$$

Dieses Trägheitsellipsoid gibt nun die Form eines homogenen Festkörpers mit den gleichen Trägheitsmomenten an. Mit Hilfe des Trägheitsellipsoids ist eine objektive Aussage über die mittlere Form homogener, linearer Aggregate möglich. Für gekrümmte oder inhomogene Aggregate ist diese Methode nicht uneingeschränkt anwendbar.

A.1.10 Fluktuationen von Vesikeloberflächen

Fluktuationen der Vesikel sind mit einer Variation der elastischen Deformationsenergie (Krümmungsenergie E_k) und des Vesikelvolumens V_v verbunden. Wenn der osmotische Druck Π_o im Innern des Vesikels nicht gleich dem osmotischen Außendruck ist, tritt eine Volumenarbeit bei der Fluktuation auf. Die freie Energie eines Vesikels ΔF kann durch (A.32) ausgedrückt werden:

$$\Delta F = 2\kappa \int_{A_v} dA_v H_k^2 - \Pi_o \Delta V_v \quad (\text{A.32})$$

Dabei ist H_k die mittlere Krümmung der Vesikeloberfläche (4.1), A_v die Oberfläche und V_v das Volumen des Vesikels. Unter der Annahme, dass das unverformte Vesikel eine perfekte Kugel mit dem Radius r_0 ist, kann die Oberfläche des deformierten Vesikels durch den Radiusvektor $\mathbf{r}(\theta_v, \phi_v)$, der vom Mittelpunkt der Referenzkugel (nicht deformiertes Vesikel) ausgeht, beschrieben werden. Der Radiusvektor $\mathbf{r}(\theta_v, \phi_v)$ hängt vom Polarwinkel θ_v und dem Azimutwinkel ϕ_v des Kugelkoordinatensystems ab. Nun ist es sinnvoll eine Auslenkung $u(\theta_v, \phi_v)$ der Vesikeloberfläche über die

$$\mathbf{r}(\theta_v, \phi_v) = r_0 [1 + u(\theta_v, \phi_v)] \mathbf{e}_r \quad (4.3)$$

einzuführen, wobei \mathbf{e}_r der Einheitsvektor ist, der senkrecht auf der Kugel mit dem Radius r_0 steht. Die Funktion $u(\theta_v, \phi_v)$ beschreibt die Abweichung des Vesikels von der idealen Kugelform als Folge der Fluktuationen. Es kann gezeigt werden, dass sich das Vesikelvolumen V_v als Integral folgendermaßen darstellen lässt:

$$V_v = \frac{r_0^3}{3} \int_{\Omega} [1 + u(\theta_v, \phi_v)]^3 d\Omega \quad . \quad (\text{A.33})$$

Dabei ist $d\Omega = \sin \theta_v d\theta_v d\phi_v$ das Flächenelement der Einheitskugel, der Integrationsbereich Ω schließt die gesamte Einheitskugel ein ($0 \leq \theta_v < \pi$, $0 \leq \phi_v < 2\pi$). Entwickelt man die Funktion $u(\theta_v, \phi_v)$ als Kugelflächenfunktion und setzt die Reihenentwicklung (4.4) in (A.33) ein, erhält man

$$u(\theta_v, \phi_v) = \sum_{n,m} u_{nm} Y_n^m(\theta_v, \phi_v) \quad (4.4)$$

und

$$\begin{aligned} V_v &= \frac{4\pi}{3} r_0^3 (1 + u_0)^3 + r_0^3 \sum_{n>0,m} (n-1)(n+2) |u_{nm}|^2 \\ &\quad + \mathcal{O}(|u_{nm}|^3) \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

mit $u_0 = u_{00}/\sqrt{4\pi}$. $\mathcal{O}(|u_{nm}|^3)$ gibt an, dass die Terme proportional zu $|u_{nm}|^3$ und Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden (\mathcal{O} Landau-Symbol). Durch Anwendung der Differentialgeometrie kann die Vesikelfläche A_v durch

$$A_v = 4\pi r_0^2 (1 + u_0)^2 + r_0^2 \sum_{n>0,m} \left[1 + \frac{1}{2}n(n+1) \right] |u_{nm}|^2 + \mathcal{O}(|u_{nm}|^3) \quad (\text{A.35})$$

beschrieben werden. Da die fluktuierende Membran ihre Fläche A_v beibehält, kann u_0 aus der Bedingung $A_v = 4\pi r_0^2$ berechnet werden. Daraus folgt

$$u_0 = -\frac{1}{8\pi} \sum_{n>0,m} \left[1 + \frac{1}{2}n(n+1) \right] |u_{nm}|^2 + \mathcal{O}(|u_{nm}|^3) \quad . \quad (\text{A.36})$$

Setzt man (A.36) in (A.34) ein, resultiert

$$\Delta V_v = -\frac{1}{4}r_0^3 \sum_{n>0,m} (n-1)(n+2) |u_{nm}|^2 + \mathcal{O}(|u_{nm}|^3) \quad (\text{A.37})$$

mit

$$\Delta V_v = V_v - (4\pi/3)r_0^3 \quad . \quad (\text{A.38})$$

Nun kann die elastische Krümmungsenergie als Funktion von der Koeffizienten u_{nm} ausgedrückt werden. Milner und Safran [55] haben gezeigt, dass

$$2\kappa \int_{A_v} dA_v H_k^2 = 8\pi\kappa + \frac{\kappa}{2}n(n+1)(n+2)(n-1) \sum_{n>0,m} |u_{nm}|^2 + \mathcal{O}(|u_{nm}|^3) \quad (\text{A.39})$$

gilt. Die Wahrscheinlichkeit $P(\{u_{nm}\})$ für eine Fluktuation ist durch [95]

$$P(\{u_{nm}\}) = C^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (\text{A.40})$$

gegeben, wobei C ein Normierungsfaktor ist. Kombiniert man (A.32), (A.37), (A.39) und (A.40) erhält man

$$P(\{u_{nm}\}) \propto \exp\left\{-\frac{1}{2k_B T} \sum_{n>0,m} B(n) |u_{nm}|^2\right\} \quad (\text{A.41})$$

wobei

$$B(n) = \kappa(n+2)(n-1) \left[n(n+1) + \frac{\Pi_o r_0^3}{2\kappa} \right] \quad (\text{A.42})$$

ist. Aus der Gaußverteilung A.41 lassen sich die quadratischen Mittelwerte* der Koeffizienten u_{nm} zu

$$\langle |u_{nm}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{B(n)} \quad (\text{A.43})$$

*Gleichverteilungssatz

bestimmen, bzw. kann

$$\langle |u_{nm}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\kappa (n+2)(n-1) \left[n(n+1) + \frac{\Pi_o r_0^3}{2\kappa} \right]} \quad (\text{A.44})$$

(A.44) nun mit den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulationen verglichen werden. Die Vesikeloberfläche wird durch das unregelmäßige Netz der Kopfsegmente der äußeren Teilschicht der Membran definiert. Das kontinuierliche Feld $u(\theta_v, \phi_v)$ wird dabei durch diskrete Werte

$$u(\theta_j, \phi_j) = \frac{r_j - r_0}{r_0} \quad (\text{A.45})$$

ersetzt. Dabei ist r_j der Abstand jedes einzelnen Kopfsegmentes j ($j = 1, 2, \dots$) zum Massenschwerpunkt des Vesikels. Der Radius der Referenzkugel r_0 wird mit

$$r_0 = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M r_j \quad (\text{A.46})$$

berechnet. Die Gleichungen (A.45) und (A.46) werden für alle Kopfsegmente und für alle bei der Simulation untersuchten Gleichgewichtskonfigurationen angewendet. Das Integral

$$u_{nm} = \int_{\Omega} u(\theta_v, \phi_v) Y_n^{m*}(\theta_v, \phi_v) d\Omega \quad (\text{A.47})$$

kann dann durch die Summe

$$u_{nm} = \frac{4\pi}{M} \sum_{j=1}^M \left(\frac{r_j - r_0}{r_0} \right) Y_n^{m*}(\theta_j, \phi_j) \quad (\text{A.48})$$

ersetzt werden. Die komplexe Kugelflächenfunktion $Y_n^m(\theta_j, \phi_j)$ setzt sich aus dem Legendre-Polynom $P_n^m(\cos \theta_j)$, der komplexen Exponentialfunktion $e^{im\phi_j}$ und dem Normierungsfaktor N_{nm} zusammen. Für die Auswertung der Vesikelfluktuationen wurden ausschließlich die mittlere quadratische Fluktuation mit $m = 0$ $\langle |u_{n0}|^2 \rangle$ benutzt. Die relevante Gleichung für $m = 0$ und $n = 0, 1, 2, \dots$ ist

$$Y_n^0(\theta_j, \phi_j) = N_{n0} P_n^0(\cos \theta_j) \quad . \quad (\text{A.49})$$

Die Normierungsfaktoren N_{n0} sind durch

$$N_{n0} = \sqrt{\frac{2n+1}{4\pi}} \quad (\text{A.50})$$

gegeben. Damit ergibt sich für den Fall $m = 0$ und $n = 1$ (A.51), wenn man von der Darstellung von Kugelkoordinaten zu kartesischen Koordinaten* wechselt, z.B.

$$Y_1^0(\theta_j, \phi_j) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta_j \quad (\text{A.51})$$

*Das ist möglich, wenn der Massenschwerpunkt des Vesikels in den Koordinatenursprung gelegt wurde.

geht über in

$$Y_1^0(\theta_j, \phi_j) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z_j}{r_j} \quad . \quad (\text{A.52})$$

In (A.48) eingesetzt ergibt sich für u_{10}

$$u_{10} = \sqrt{12\pi} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left(\frac{(r_j - r_0)}{r_0} \frac{z_j}{r_j} \right) \quad . \quad (\text{A.53})$$

Für $m = 0$ und $n = 2$ entsteht, für das zugeordnete Legendre-Polynom $P_2^0(\cos \theta_j) = (3/2 \cos^2 \theta_j - 1/2)$, die Darstellung

$$u_{20} = \sqrt{20\pi} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left(\frac{r_j - r_0}{r_0} \right) \left(\frac{3}{2} \frac{z_j^2}{r_j^2} - \frac{1}{2} \right) \quad . \quad (\text{A.54})$$

Die höheren Kugelflächenfunktionen wurden analog bestimmt.

Symbol und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Erläuterung
$\langle X \rangle$	Ensemblemittelwert der Größe X
α	Oberflächenkonzentration in Segmentanzahl pro Oberfläche
α_∞	Oberflächenkonzentration im Plateaubereich der Isothermen
α_c	Oberflächenkonzentration am kritischen Punkt
α_{id}	ideale Oberflächenkonzentration für heterogene Oberflächen $\alpha_{id} = x_{phob}\alpha_{phob,3000} + x_{phil}\alpha_{phil,3000}$
$\alpha_{phil,3000}$	Oberflächenkonzentration auf einer homogenen hydrophilen Oberfläche bei $N_m = 3000$
$\alpha_{phob,3000}$	Oberflächenkonzentration auf einer homogenen hydrophoben Oberfläche bei $N_m = 3000$
α_Θ	Bedeckungsgrad einer Oberfläche $\alpha_\Theta = \alpha/\alpha_\infty$
α_{mol}	Oberflächenkonzentration in mol/m^2
α_{teil}	Oberflächenkonzentration der Teilschicht in Segmenten pro Oberfläche
$\alpha(D_s)$	von D_s abhängige Oberflächenkonzentration auf schachbrettartigen Oberflächen
$\alpha'_{phil}(D_s)$	partielle Oberflächenkonzentration über hydrophilen Domänen
$\alpha'_{phob}(D_s)$	partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben Domänen
α'_{phob,l_K}	Einfluss der Domänenkanten auf die partielle Oberflächenkonzentration
$\alpha'_{phob,n_{Ek}}$	Einfluss der Domänenecken auf die partielle Oberflächenkonzentration
$\alpha(x, y)$	lokale Oberflächenkonzentration
γ	effektive Oberflächenspannung
Γ	eine Systemkonfiguration
Δ	Differenz zweier Werte z.B. $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_1$
$\Delta\alpha(D_s)$	integraler Exzess-Term für schachbrettartige Oberflächen
$\Delta_{ex}E$	mittlere Exzessenergie pro Molekül
$\Delta_{ex}E(D)$	lokale Exzessenergie pro Molekül
ε	dimensionsloser Energieparameter $\varepsilon = E/k_B T$
ε_h	unendlich hohe Potentialbarriere der Hartkugeln ($\varepsilon_h = \infty$)
ε_{ad}	dimensionsloser Energieparameter der <i>HEAD-ADS</i> -Wechselwirkung
θ	Winkel zwischen dem Kopf-Schwanz-Vektor und der Schichtnormalen
$\theta_v \theta_j$	Winkel im Kugelkoordinatensystem, Polarwinkel
θ_{xx}	Elemente der Trägheitsmatrix
Θ	Trägheitsmatrix einer homogenen Massenverteilung
κ	elastische Konstante der Vesikeloberfläche
Λ	Lagrangeparameter $\Lambda = \gamma r_0^2 / \kappa$
μ	chemisches Potential

Symbol	Erläuterung
ξ_i	Typ des Segmentes i , z.B. <i>SEG</i> , <i>HEAD</i> oder <i>ADS</i>
Ξ	großkanonische Zustandssumme
π	ludolphsche Zahl $\pi = 3.14159\dots$
Π	molekularer Packungsparameter
Π_o	der osmotische Druck
$\rho(D)$	Segmentdichte der Sektoren mit gleichem Abstand vom Patchrand D
σ	Längeneinheit des Modells $\sigma = 0.583 \text{ nm}$
ϕ	Tensidkonzentration in Segmentanzahl pro Volumen
ϕ_c	Tensidkonzentration am kritischen Punkt
$\phi_v \phi_j$	Winkel im Kugelkoordinatensystem, Azimutwinkel
ϕ_{mono}	Konzentration der Tensidmoleküle die keine <i>SEG-SEG</i> -Wechselwirkung mit anderen Molekülen aufweisen
ϕ_v	Konzentration als Volumenbruch
Ω	Integrationsbereich über die gesamte Kugel
a, b und c	normierte Halbachsenlängen des Trägheitsellipsoids
a_0	Platzbedarf einer Kopfgruppe
acc	Akzeptanzrate (<i>akzeptierte Moves/MCM</i>)
A	Anzahl der zur Mittelwertbildung verwendeten Konfigurationen
$A(D)$	Fläche der Sektoren mit gleichem Abstand vom Patchrand D
A_{phob}	Anteil der hydrophobierten Oberfläche
<i>ADS</i>	hydrophiles Oberflächensegment
A_v	Oberfläche der Vesikelmembran
B	Parameter der lateralen Wechselwirkung (Frumkin–Isotherme)
c_{mol}	Volumenkonzentration in mol/l
CAC	(<i>critical aggregation concentration</i>) kritische Aggregationskonzentration
CMC	(<i>critical micellization concentration</i>) kritische Micellbildungskonzentration
CSAC	(<i>critical surface aggregation concentration</i>) kritische Oberflächenaggregationskonzentration
C_V	Wärmekapazität pro Molekül
$d_{\Delta z}$	das Segmentflächendichteprofil
$d_{i,j}$	Abstand der Segmentmittelpunkte von i und j
d_s	Reichweite der Square–Well–Wechselwirkung (Abstand der Segmentoberflächen)
D	Abstand vom Patchrand in σ
D_s	Kantenlänge der quadratischen Domänen
\mathbf{e}_r	Einheitsvektor senkrecht auf einer Kugeloberfläche

Symbol	Erläuterung
E	die potentielle Energie eines Systems
E_{bi}	mittlere Energie eines Moleküls in einer geschlossenen Bilschicht an der Binodalen
E_D	mittlere Energie pro Molekül mit gleichem Abstand vom Patchrand D
E_k	Krümmungsenergie der Vesikelmembran
E_{mol}	Die mittlere Energie pro Molekül
$E(D)$	Energie der Moleküle über Sektoren mit gleichem Abstand vom Patchrand D
E_p	Energie der Moleküle eines Bilschichtpatches
F	die freie Energie
$g(N)$	Anzahl der Cluster der Größe N_{mic}
$g(N)_{ads}$	Anzahl der Cluster der Größe N_{mic} die an der Oberfläche adsorbiert sind
h	Schichtdicke eines Aggregates
$h(x, y)$	Höhenprofil der Oberflächenaggregate
$HEAD$	hydrophiles Kopfsegment des Modellmoleküls
ΔH_H	mittlere Adsorptionsenthalpie im Henrybereich der Adsorption
H_k	mittlere Krümmung der Vesikeloberfläche
\overrightarrow{HS}	Kopf–Schwanz–Vektor eines Modellmoleküls
\mathcal{H}	Hamiltonfunktion
\mathcal{H}_{inter}	Summe der intermolekularen Wechselwirkungen
\mathcal{H}_{intra}	Summe der intramolekularen Wechselwirkungen
\mathcal{H}_{solv}	Summe der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel
$\mathcal{H}_{\infty V}$	Energie eines gestreckten Moleküls bei unendlicher Verdünnung
k	Anzahl der effektiven Segmente im Radius r_L um ein Segment
k_{max}	Maximal mögliche Anzahl der Segmente im Radius r_L um ein Segment
k_B	die Boltzmannkonstante
K_H	Henrykonstante der Adsorption bei niedrigen Konzentrationen
l_c	all-trans-Länge einer Alkylkette
$l_K(D_s)$	die Länge der Domänenkanten in σ
$L_x \times L_y \times L_z$	Abmessungen der Simulationsbox
L	Abmessungen einer kubischen Simulationsbox $L_x = L_y = L_z = L$
MCM	Monte–Carlo–Move
MCS	Monte–Carlo–Step $MCS = N_m \cdot MCM$
n_c	die Anzahl der Kohlenstoffatome in einer Kohlenwasserstoffkette
$n_{Ek}(D_s)$	die Anzahl der Domänenecken

Symbol	Erläuterung
n_{Me}	die Anzahl der Methylgruppen am Ende der Kohlenwasserstoffkette
M	Anzahl der Kopfsegmente in der äußeren Teilschicht des Vesikels
N	Segmentanzahl in der Simulationsbox $N = 3 \cdot N_m$
N_{ads}	Admicellicellgröße, Molekülanzahl pro Micelle an der Oberfläche
N_A	Avogadro-Konstante $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$
$N_{[A]}$	Molekülanzahl der Teilschicht A
$N_{[B]}$	Molekülanzahl der Teilschicht B
N_m	Molekülanzahl in der Simulationsbox
N_D	Molekülanzahl über Sektoren mit gleichem Abstand vom Patchrand D
N_{mic}	Micellgröße, Molekülanzahl pro Micelle
N_{nm}	Normierungsfaktor der Kugelflächenfunktion
N_o	Anzahl der Segmente aus denen die Oberfläche aufgebaut ist
N_p	Molekülanzahl eines Bischichtpatches
N_s	Anzahl der ADS -Segmente im inneren des Vesikels
OSM	hydrophiles Segment
\mathcal{O}	Landau-Symbol, der Fehlerterm einer Approximation kann vernachlässigt werden
p_0	Impulse aller Partikel des Systems $p_0 = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$
\vec{p}_i	Impulskoordinaten des Segmentes i
P_i	Auswahlwahrscheinlichkeit einer Konfiguration Γ_i
$P(N)$	die Wahrscheinlichkeit mit der ein Cluster, der N_{mic} Moleküle enthält, auftritt
P_{sym}	Symmetrieparameter einer Doppelschicht $P_{sym} = N_{[B]}/N_{[A]}$
$P(\{u_{nm}\})$	Wahrscheinlichkeit einer Vesikelfluktuaton
$P(z)$	normierte Wahrscheinlichkeit der Segmentverteilung entlang der z -Achse z.B. $P_{HEAD}(z)$
$phob(x, y)$	Hydrophobierung, für hydrophile Segmente ist $phob(x, y) = 0$ für hydrophobe Segmente ist $phob(x, y) = 1$
q_0	Ortskoordinaten aller Partikel des Systems $q_0 = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$
\vec{q}_i	Ortskoordinaten des Segmentes i
r_0	mittlerer Außenradius der Vesikelmembran
\mathbf{r}^2	Determinationskoeffizient
r_1, r_2	Hauptkrümmungsradien der Vesikeloberfläche
r_h	Radius der Segmente, Reichweite der Hartkugelwechselwirkung
r_i	mittlerer Innenradius des Vesikels
r_j	Abstand des Mittelpunktes eines Segmentes j vom Massenschwerpunkt des Vesikels

Symbol	Erläuterung
r_L	Reichweite der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel
\vec{r}_{ms}	Massenschwerpunkt eines Assoziates
r_s	Reichweite der Square-Well-Wechselwirkung (Abstand der Segmentmittelpunkte)
$\mathbf{r}(\theta_v, \phi_v)$	Radiusvektor vom Mittelpunkt einer Referenzkugel
R	allgemeine Gaskonstante $R = 8.31451 J/mol K$
REP	Oberflächensegment mit den gleichen Eigenschaften wie das Lösungsmittel
SCF	self-consistent field Theorie
S_o	Orientierungsordnungsparameter als Mittelwert des zweiten Legendrepolynoms $S_o = P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$
SEG	hydrophobes Kettensegment des Modellmoleküls
T	Temperatur
T_0	Referenztemperatur
T^*	reduzierte Temperatur $T^* = k_B T / E$
T_c^*	kritische Temperatur
$u(\theta_v, \phi_v)$	Auslenkung der Vesikeloberfläche von der idealen Kugelform
u_{nm}	Abweichung von der idealen Kugelform
$\langle u_{nm} ^2 \rangle$	mittlere quadratische Fluktuation der Vesikeloberfläche
V	Volumen
V_c	Volumen einer Alkylkette
V_i	Volumen des Inneren eines Vesikels
V_m	Volumen der Vesikelmembran
V_s	Volumen eines Segmentes
V_v	Volumen eines Vesikels
w	Volumenarbeit
W	Energieparameter des großkanonischen Ensembles
\mathcal{X}	zwischen 0 und 1 gleichverteilte Zufallszahl
x	x-Koordinate
x_{phil}	Anteil der hydrophilen Oberflächenbereiche
x_{phob}	Anteil der hydrophoben Oberflächenbereiche
y	y-Koordinate
$Y_n^m(\theta_j, \phi_j)$	komplexe Kugelflächenfunktion
$Y_n^{m*}(\theta_j, \phi_j)$	komplex konjugierte Kugelflächenfunktion
\mathcal{Z}	kanonische Zustandssumme
z	z-Koordinate
z_j	Abstand des Segmentes j (in z-Richtung) vom Massenschwerpunkt des Vesikels

Literaturverzeichnis

- [1] J. R. Bellare, T. Kaneko and D. F. Evans. 'Seeing Micelles'. *Langmuir* **4**, 1066–1067, 1988.
- [2] W. R. Hargreaves and D. W. Deamert. 'Liposomes from Ionic, Single-Chain Amphiphiles'. *Biochemistry* **17**, 3759–3768, 1978.
- [3] T. P. Goloub and L. K. Koopal. 'Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Comparison of Experiment and Theory'. *Langmuir* **13**, 673–681, 1997.
- [4] B.-Y. Zhu and T. Gu. 'General-Isotherm Equation for Adsorption of Surfactants at Solid/Liquid Interfaces: Part 1 . Theoretical'. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **85 No. 11**, 3813–3817, 1989.
- [5] B.-Y. Zhu and T. Gu. 'General-Isotherm Equation for Adsorption of Surfactants at Solid/Liquid Interfaces: Part 2. Applications'. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **85 No. 11**, 3819–3824, 1989.
- [6] S. J. Marrink and A. E. Mark. 'Molecular Dynamics Simulation of the Formation, Structure, and Dynamics of Small Phospholipid Vesicles'. *J. Am. Chem. Soc.* **125(No. 49)**, 15233–15242, 2003.
- [7] D. P. Landau and K. Binder. '*Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*'. Univ. Press., Cambridge, 1 edition, 2000.
- [8] X. Cao, G. Xu, Y. Li and Z. Zhang. 'Aggregation of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Block Copolymers in Aqueous Solution: DPD Simulation Study'. *J. Phys. Chem. A* **109**, 10418–10423, 2005.
- [9] M. Wahab. '*Simulation, Berechnung und Visualisierung von Modellen ausgewählter biochemisch relevanter Strukturen*'. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 1998.
- [10] U. Reimer. '*Monte-Carlo-simulation der Adsorption amphiphiler Moleküle an Feststoffoberflächen*'. Dissertation, Technische Universität Freiberg, Freiberg, 2002.
- [11] D. F. Evans and H. Wennerström. '*The Colloidal Domain*'. VCH Publishers Inc., New York, 1. edition, 1994.
- [12] C. Tanford. '*The Hydrophobic Effect*'. Wiley, New York, 2. edition, 1980.
- [13] D. L. Nelson and M. M. Cox. '*Lehninger Principles of Biochemistry*'. W. H. Freeman & Co, New York, 4. edition, 2006.

- [14] G. Brezesinski and H.-J. Mögel. '*Grenzflächen und Kolloide*'. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1. edition, 1993.
- [15] J. N. Israelachvili. '*Intermolecular and Surface Forces*'. Academic Press, London, 2. edition, 1991.
- [16] H.-D. Dörfler. '*Grenzflächen- und Kolloidchemie*'. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. edition, 1994.
- [17] V. Firetto, M. A. Floriano and A. Z. Panagiotopoulos. 'Effect of Stiffness on the Micellization Behavior of Model H₄T₄ Surfactant Chains'. *Langmuir* **22**, 6514–6522, 2006.
- [18] S. Paria and K. C. Khilar. 'A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface'. *Adv. Colloid Interface Sci.* **110**, 75–95, 2004.
- [19] J. Zajac. 'Adsorption microcalorimetry used to study interfacial aggregation of a quaternary ammonium surfactant on powdered silica supports in dilute aqueous solutions'. *Colloids and Surfaces A* **167**, 3–19, 2000.
- [20] J. Zajac, J. L. Trompette and S. Partyka. 'Adsorption of Cationic Surfactants on a Hydrophilic Silica Surface at Low Surface Coverages: Effects of the Surfactant Alkyl Chain and Exchangeable Sodium Cations at the Silica Surface'. *Langmuir* **12**, 1357–1367, 1996.
- [21] A. Fan, P. Somasundaran and N. J. Turro. 'Adsorption of Alkyltrimethylammonium Bromides on Negatively Charged Alumina'. *Langmuir* **13**, 506–510, 1997.
- [22] Y. Gao, J. Du and T. Gu. 'Hemimicelle Formation of Cationic Surfactants at the Silica Gel–Water Interface'. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **83 No. 8**, 2671–2679, 1987.
- [23] P. Somasundaran and S. Krishnakumar. 'Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface'. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **123–124**, 491–513, 1997.
- [24] J. H. Harwell, J. C. Hoskins, R. S. Schechter and W. H. Wade. 'Pseudophase Separation Model for Surfactant Adsorption: Isomerically Pure Surfactants'. *Langmuir* **1**, 251–262, 1985.
- [25] H. Kammer and K. Schwabe. '*Einführung in die Statistische Thermodynamik*'. Akademie Verlag Berlin, Berlin, 1. edition, 1971.

- [26] K. Binder and D. W. Heerman. '*Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*'. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. edition, 1992.
- [27] W. Göpel and H.-D. Wiemhöfer. '*Statistische Thermodynamik*'. Spektrum, Akad. Verl., Berlin, 1. edition, 2000.
- [28] N. A. Metropolis, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller. 'Equations of State Calculations by Fast Computing Machines'. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087–1092, 1953.
- [29] H. Gould, J. Tobochnik and W. Christian. '*An Introduction to Computer Simulation Methods*'. Pearson Education, Inc. Addison Wesley, San Francisco, third edition, 2007.
- [30] M. Wahab. *persönliche Mitteilungen*.
- [31] P. J. Flory. '*Principles of Polymer Chemistry*'. Cornell University Press, New York, 1. edition, 1953.
- [32] R. G. Larson. 'Monte Carlo simulation of microstructural transitions in surfactant systems'. *J. Chem. Phys.* **11**, 7904–7918, 1992.
- [33] R. G. Larson. 'Monte Carlo Simulations of the Phase Behavior of Surfactant Solutions'. *J. Phys. II France* **6**, 1441–1463, 1996.
- [34] J. Harris and S. A. Rice. 'Principles of Colloid and Surface Chemistry'. *J. Chem. Phys.* **88**, 1298–1306, 1997.
- [35] U. Reimer, M. Wahab, P. Schiller and H.-J. Mögel. 'Monte Carlo Simulation of the Adsorption Equilibrium of a Modell Surfactant Solution on Hydrophilic Surfaces'. *Langmuir* **17**, 8444–8450, 2001.
- [36] M. Lísal, C. K. Hall and K. E. Gubbins. 'Self-assembly of surfactants in a supercritical solvent from lattice Monte Carlo simulations'. *J. Chem. Phys.* **116**.
- [37] J. Carmesin and K. Kremer. 'The Bond Fluctuation Method: A New Effective Algorithm for the Dynamics of Polymers in All Spatial Dimensions'. *Macromolecules* **29**, 8241–8248, 1996.
- [38] M. Müller, A. Werner, F. Schmid and K. Binder. 'Diblock Copolymers at a Homopolymer–Homopolymer Interface: A Monte Carlo Simulation'. *Macromolecules* **21**, 2819–2823, 1988.

- [39] P. Nielaba, M. Mareschal and G. Ciccotti. '*Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*'. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1. edition, 2002.
- [40] J. C. Shelly, M. Y. Shelly, R. C. Reeder, S. Bandyopadhyay and M. L. Klein. 'A Coarse Grain Model for Phospholipid Simulations'. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4464–4470, 2001.
- [41] I. R. Cooke, K. Kremer and M. Deserno. 'Tunable generic model for fluid bilayer membranes'. *Phys. Rev. E* **72**, 11506–11509, 2005.
- [42] I. R. Cooke and M. Deserno. 'Solvent-free model for self-assembling fluid bilayer membranes: Stabilization of the fluid phase based on broad attractive tail potentials'. *J. Chem. Phys.* **123**, 224710–1–13, 2005.
- [43] C. H. Davis, H. Nie and N. V. Dokholyan. 'Insights into thermophilic archaeobacterial membrane stability from simplified models of lipid membranes'. *Phys. Rev. E* **75**, 05192–1–6, 2007.
- [44] T. Uneyama and M. Doi. 'Density Functional Theory for Block Copolymer Melts and Blends'. *Macromolecules* **38**, 196–205, 2005.
- [45] T. Uneyama and M. Doi. 'Calculation of the Micellar Structure of Polymer Surfactant on the Basis of the Density Functional Theory'. *Macromolecules* **38**, 5817–5825, 2005.
- [46] S. Tsonchev, K. L. Niece, G. C. Schatz, M. A. Ratner and S. I. Stupp. 'Phase Diagram for Assembly of Biologically-Active Peptide Amphiphiles'. *J. Phys. Chem. B* **112**, 441–447, 2008.
- [47] T. Chen, Z. Zhang and S. C. Glotzer. 'Simulation Studies of the Self-Assembly of Cone-Shaped Particles'. *Langmuir* **23**, 6598–6605, 2007.
- [48] T. Zehl, M. Wahab, H.-J. Mögel and P. Schiller. 'Monte Carlo Simulations of Self-Assembled Surfactant Aggregates'. *Langmuir* **22**, 2523–2527, 2006.
- [49] C. M. Wijmans and P. Linse. 'Modeling of Nonionic Micelles'. *Langmuir* **11**, 3748–3756, 1995.
- [50] E. Brückner. '*Solubilisierung lipophiler Substanzen durch Phospholipidvesikel*'. Dissertation, Universität Gesamthochschule Essen, Essen, 2000.
- [51] T. Tanaka, R. Sano, Y. Yamashita and M. Yamazaki. 'Shape Changes and Vesicle Fission of Giant Unilamellar Vesicles of Liquid-Ordered Phase Membrane Induced by Lysophosphatidylcholine'. *Langmuir* **20**, 9526–9534, 2004.

- [52] A. J. Markvoort, R. A. van Santen and P. A. J. Hilbers. 'Vesicle Shapes from Molecular Dynamics Simulations'. *J. Phys. Chem. B* **110**, 22780–22785, 2006.
- [53] V. S. Malinin, P. Frederik and B. R. Lentz. 'Osmotic and Curvature Stress Affect PEG-Induced Fusion of Lipid Vesicles but Not Mixing of Their Lipids'. *Biophys. J.* **82**, 2090–2100, 2002.
- [54] B. Lerebours, E. Wehrli and H. Hauser. 'Thermodynamic stability and osmotic sensitivity of small unilamellar phosphatidylcholine vesicles'. *Biochim. Biophys. Acta* **1152**, 49–60, 1993.
- [55] S. T. Milner and S. A. Safran. 'Dynamical fluctuations of droplet microemulsions and vesicles'. *Phys. Rev. A* **36**, 4371–4379, 1987.
- [56] J. Henriksen, A. C. Rowat and J. H. Ipsen. 'Vesicle fluctuation analysis of the effects of sterols on membrane bending rigidity'. *Eur Biophys J* **33**, 732–741, 2004.
- [57] M. R. Böhmer, L. K. Koopal, E. M. Janssen, Lee, R. K. Thomas and A. R. Rennie. 'Adsorption of Nonionic Surfactants on Hydrophilic Surfaces. An Experimental and Theoretical Study on Association in the Adsorbed Layer'. *Langmuir* **8**, 2228–2239, 1992.
- [58] R. Atkin, V. S. J. Craig and S. Biggs. 'Adsorption Kinetics and Structural Arrangements of Cetylpyridinium Bromide at the Silica–Aqueous Interface'. *Langmuir* **17**, 6155–6163, 2001.
- [59] S. P. Stodghill, A. E. Smith and J. H. OHaver. 'Thermodynamics of Micellization and Adsorption of Three Alkyltrimethylammonium Bromides Using Isothermal Titration Calorimetry'. *Langmuir* **20**, 11387–11392, 2004.
- [60] Z. Király, R. H. K. Börner and G. H. Findenegg. 'Adsorption and Aggregation of C₈E₄ and C₈G₁ Nonionic Surfactants on Hydrophilic Silica Studied by Calorimetry'. *Langmuir* **13**, 3308–3315, 1997.
- [61] L. Narváez, E. Cano and D. M. Bastidas. '3-Hydroxybenzoic acid as AISI 316L stainless steel corrosion inhibitor in a H₂SO₄-HF-H₂O₂ pickling solution'. *J. Appl. Electrochem.* **35**, 499–506, 2005.
- [62] D. M. Bastidas. 'Adsorption of benzotriazole on copper surfaces in a hydrochloric acid solution'. *Surf. Interface Anal.* **38**, 1146–1152, 2006.

- [63] M. R. Böhmer and L. K. Koopal. 'Adsorption of Ionic Surfactants on Variable-Charge Surfaces. 1. Charge Effects and Structure of the Adsorbed Layer'. *Langmuir* **8**, 2649–2659, 1992.
- [64] M. R. Böhmer and L. K. Koopal. 'Adsorption of Ionic Surfactants on Variable-Charge Surfaces. 2. Molecular Architecture and Structure of the Adsorbed Layer'. *Langmuir* **8**, 2660–2665, 1992.
- [65] R. Denoyel and J. Rouquerol. 'Thermodynamic (including Microcalorimetry) Study of the Adsorption of Nonionic and Anionic Surfactants onto Silica, Kaolin and Alumina'. *J. Colloid Interf. Sci.* **143**, 555–572, 1997.
- [66] L. Luciani and R. Denoyel. 'Ellipsometric Study of Adsorption of Three Surfactants on a Titania Thin Film'. *Langmuir* **13**, 7301–7303, 1997.
- [67] D. W. Fuerstenau and M. Colic. 'Self-association and reverse hemimicelle formation at solidwater interfaces in dilute surfactant solutions'. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **146**, 33–47, 1999.
- [68] J. L. Trompette, J. Zajac, E. Keh and S. Partyka. 'Scanning of the Cationic Surfactant Adsorption on a Hydrophilic Silica Surface at Low Surface Coverages'. *Langmuir* **10**, 812–818, 1994.
- [69] C. Wittrock and J. Kohler, H.-H. and Seidel. 'Adsorption Enthalpies of Cationic and Nonionic Surfactants on Silica Gel. 1. Isosteric Determination of Adsorption Enthalpies'. *Langmuir* **12**, 5550–5556, 1996.
- [70] C. Wittrock and J. Kohler, H.-H. and Seidel. 'Adsorption Enthalpies of Cationic and Nonionic Surfactants on Silica Gel. 2. Microcalorimetric Determination of Adsorption Enthalpies'. *Langmuir* **12**, 5557–5562, 1996.
- [71] B. D. Fleming, S. Biggs and E. J. Wanless. 'Slow Organization of Cationic Surfactant Adsorbed to Silica from Solutions Far below the CMC'. *J. Phys. Chem. B* **105**, 9537–9540, 2001.
- [72] S. Alila, S. Boufi, M. N. Belgacem and D. Beneventi. 'Adsorption of a Cationic Surfactant onto Cellulosic Fibers I. Surface Charge Effects'. *Langmuir* **21**, 8106–8113, 2005.
- [73] B. Brahim, P. Labbe and G. Reverdy. 'Study of the Adsorption of Cationic Surfactants on Aqueous Laponite Clay Suspensions and Laponite Clay Modified Electrodes'. *Langmuir* **8**, 1908–1918, 1992.

- [74] P. Somasundaran and D. W. Fuerstenau. 'Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina–Water Interface'. *J. Phys. Chem.* **70**, 90–96, 1966.
- [75] R. Schwarz, K. Heckmann and J. Strnad. 'Adsorption Model of Pyridinium Salts on Quartz'. *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 50–56, 1988.
- [76] L. K. Koopal, T. Goloub, A. de Keizer and M. P. Sidorova. 'The effect of cationic surfactants on wetting, colloid stability and flotation of silica'. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **151**, 15–25, 1999.
- [77] B. E. Novich and T. A. Ring. 'A Predictive Model for the Alkylamine-Quartz Flotation System'. *Langmuir* **1**, 701–708, 1985.
- [78] P. K. Misra, S. Panigrahi and P. Somasundaran. 'Organization of amphiphiles, Part VIII: Role of polyoxyethylated alkylphenols in optimizing the beneficiation of hydrophilic mineral'. *Int. J. Miner. Process.* **80**, 229–237, 2006.
- [79] B. G. Sharma, S. Basu and M. M. Sharma. 'Characterization of Adsorbed Ionic Surfactants on a Mica Substrate'. *Langmuir* **12**, 6506–6512, 1996.
- [80] J. M. Cases and F. Villieras. 'Thermodynamic Model of Ionic and Nonionic Surfactant Adsorption–Absorption on Heterogeneous Surfaces'. *Langmuir* **8**, 1251–1264, 1992.
- [81] J. M. Cases and B. Mutafschiev. 'Adsorption et Condensation des Chlorhydrates d'Alkylamine a l'interface Solide–Liquide'. *Surface Science* **9**, 57–72, 1968.
- [82] V. Médout-Marère, A. El Ghzaoui, C. Charnay, J. M. Douillard, G. Chauveteau and S. Partyka. 'Surface Heterogeneity of Passively Oxidized Silicon Carbide Particles: Hydrophobic/Hydrophilic Partition'. *J. Colloid Interface Sci.* **223**, 205–214, 2000.
- [83] F. A. Denis, D. P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, C. Mustin, P. G. Rouxhet and Y. F. Dufrêne. 'Protein Adsorption on Model Surfaces with Controlled Nanotopography and Chemistry'. *Langmuir* **18**, 819–828, 2002.
- [84] U. B. Sleytr, P. Messner, D. Pum and M. Sára. 'Crystalline Bacterial Cell Surface Layers (S Layers): From Supramolecular Cell Structure to Biomimetics and Nanotechnology'. *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1034–1054, 1999.
- [85] S. Klymchenko, A. S. and Furukawa, K. Müllen, M. Van der Auweraer and S. De Feyter. 'Supramolecular Hydrophobic-Hydrophilic Nanopatterns at Electrified Interfaces'. *Nano Lett.* **7 No. 3**, 791–795, 2007.

- [86] A. Synytska, M. Stamm, S. Diez and L. Ionov. 'Simple and Fast Method for the Fabrication of Switchable Bicomponent Micropatterned Polymer Surfaces'. *Langmuir* **23**, 5205–5209, 2007.
- [87] C. C. van der Linden, B. van Lent, F. A. M. Leermakers and G. J. Fleer. 'Adsorption of Polymers on Heterogeneous Surfaces'. *Macromolecules* **27**, 1915–1921, 1994.
- [88] A. C. Balazs, K. Huang, P. McElwain and J. E. Brady. 'Polymer Adsorption on Laterally Heterogeneous Surfaces: A Monte Carlo Computer Model'. *Macromolecules* **24**, 714–717, 1991.
- [89] U. Reimer, M. Wahab, P. Schiller and H.-J. Mögel. 'Monte Carlo Study of Surfactant Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces'. *Langmuir* **21**, 1640–1646, 2005.
- [90] X. Zhang, B. Chen, W. Dong and W. Wang. 'Surfactant Adsorption on Solid Surfaces: Recognition between Heterogeneous Surfaces and Adsorbed Surfactant Aggregates'. *Langmuir* **23**, 7433–7435, 2007.
- [91] S. Y. Chae, M. K. Park, S. K. Lee, T. K. Kim, S. K. Kim and W. I. Lee. 'Preparation of Size-Controlled TiO₂ Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films'. *Chem. Mater.* **15**, 3326–3331, 2003.
- [92] T. Zehl, U. Reimer, M. Wahab, H.-J. Mögel and P. Schiller. 'Monte-Carlo simulation of the interaction between coated nanoparticles'. *Current Topics in Colloid & interface Science* **7**, 35–40, 2006.
- [93] J. C. Schulz and G. G. Warr. 'Adsorbed Layer Structure of Cationic and Anionic Surfactants on Mineral Oxide Surfaces'. *Langmuir* **18**, 3191–3197, 2002.
- [94] L. M. Grant, T. Ederth and F. Tiberg. 'Influence of Surface Hydrophobicity on the Layer Properties of Adsorbed Nonionic Surfactants'. *Langmuir* **16**, 2285–2291, 2000.
- [95] L. D. Landau and J. M. Lifschitz. '*Lehrbuch der theoretischen Physik (Band 5): Statistische Physik Teil 1*'. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 8. edition, 1991.

Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der Modellgrößen mit realen Molekülparametern	18
3.2	Von Gittersimulationen abgeleiteter Parametersatz für off-lattice Simulationen	24
3.3	Alternative Darstellung der Wechselwirkungen ohne implizites Lösungsmittel	25
3.4	Vergleich zweier alternativer Schreibweisen des Modells	25
4.1	Potentialparameter für die Simulation von Vesikelfluktuationen	34
5.1	Potentialparameter für die Adsorption an hydrophilen Oberflächen . .	42
5.2	CSAC und CAC für die Adsorption an hydrophilen Oberflächen . . .	47
5.3	Henrykonstanten und Konzentrationsbereiche	49
5.4	Schichtdicke im Plateaubereich	64
5.5	Oberflächenkonzentrationen für die Adsorption von $N_m = 3000$ Molekülen an homogenen Oberflächen	85
5.6	Koeffizienten von (5.15) für Oberflächen mit Einzeldomänen	94
5.7	Koeffizienten von (5.18) für schachbrettähnliche Oberflächen	102
5.8	Ergebnisse der Adsorption an gekrümmten Oberflächen	107

Abbildungsverzeichnis

2.1	Struktur des Wassers mit und ohne Alkylketten.	5
2.2	Schematische Darstellungen [11]: von links Kugelmicelle, Wurmmicelle und Bilschicht.	7
3.1	Coarse-graining am Beispiel des Natriumsalzes der Nonansäure . . .	17
3.2	Modell der repulsiven Square-Well-Wechselwirkungsparameter	20
3.3	2D-Analogon der Modellwechselwirkung eines Segmentes mit dem Lösungsmittel.	22
4.1	Typische Clustergrößenverteilungen für verschiedene Parametersätze .	27
4.2	Das Phasendiagramm dreisegmentiger Amphiphile.	28
4.3	Darstellung typischer Aggregatstrukturen bei unterschiedlichen Parametersätzen.	29
4.4	Normierte Clustergrößenverteilung für $\varepsilon_s = 1.55$, $r_s = 1.1\sigma$ und $T^* = 1.0$	31
4.5	Normierten Achsenverhältnisse der Trägheitsellipsoide	32
4.6	Abhängigkeit der CMC von der Größe der Simulationsbox und der reduzierten Temperatur.	33
4.7	Schnappschuss des Vesikels und Darstellung der mittleren quadratischen Vesikelfluktuationen	37
4.8	Schnappschüsse der Vesikel mit verschiedenem osmotischen Druck. . .	37
4.9	Schematische Darstellung des Querschnitts des Vesikels und die Änderung der Radien	38
4.10	Darstellung der mittleren quadratischen Vesikelfluktuationen $\langle u_{n0} ^2 \rangle$	39
5.1	Resultierendes Potentialmuster über der Oberfläche für $r_s = 1.73\sigma$. .	41
5.2	Adsorptionsisothermen für $T^* = 1.0, 1.1, 1.2, 1.25, 1.3$ und 1.4	43
5.3	Schnappschüsse der adsorbierten Aggregate bei zwei Temperaturen ($T^* = 1.0$ bzw 1.30)	44
5.4	μ VT-Isothermen mit konstruierter Koexistenzkurve.	45
5.5	Darstellung der Tensidkonzentration gegen die Molekülanzahl in der Simulationsbox für $T^* = 1.0, 1.1, 1.2, 1.25, 1.3$ und 1.4	46
5.6	Wärmekapazität C_V als Funktion der Molekülanzahl N_m in der Simulationsbox für $T^* = 1.0$	47
5.7	Das Auftreten der CSAC (rote Punkte) und der CAC (grüne Punkte) im Verlauf der Adsorptionsisothermen.	48
5.8	Adsorptionsisothermen bei niedriger Tensidkonzentration ϕ (Henry-Bereich)	50

5.9	Logarithmus der Henrykonstanten $\ln K_H$ gegen $1/T^*$	51
5.10	Ausschnitt aus der Adsorptionsisotherme für verschiedene Simulationsboxlängen L_z	54
5.11	Exzessenergie $\Delta_{ex}E$ und lokale Exzessenergie $\Delta_{ex}E(D)$ für verschiedene Patchgrößen N_p	56
5.12	Segmentdichteprofile für $T^* = 1.0$	57
5.13	Höhenprofil und Schnitt einer Bischicht bei $T^* = 1.0$	60
5.14	Höhenprofil und Schnitt einer Bischicht bei $T^* = 1.3$	61
5.15	Temperaturabhängigkeit der adsorbierten Strukturen am Anfang der Kompaktierung der Strukturen.	62
5.16	Normierte <i>HEAD</i> -Dichteprofile entlang der Schichtnormalen	63
5.17	Einteilung der Oberflächenaggregate in die beiden Teilschichten anhand des Kopf-Dichteprofiles.	65
5.18	Oberflächenkonzentration der Teilschichten α_{teil}	65
5.19	Orientierungsordnungsgrad S_o für die beiden Teilschichten	66
5.20	Hydrophobierung der Oberfläche A_{phob} für unterschiedliche Temperaturen.	67
5.21	Adsorptionsisotherme für $T^* = 1.30$ und Regression nach (5.8)	69
5.22	Adsorptionsisotherme für $T^* = 1.30$ und Regression nach (5.9)	70
5.23	Vergleich des prinzipiellen Verlaufes der Frumkin-Fowler-Isothermen mit den Simulationsergebnissen.	71
5.24	Adsorptionsisothermen für die Adsorptionswechselwirkung $\varepsilon_{ad} = -0.25, -0.50, -0.75, -1.00, -1.25$ und -1.50	72
5.25	Schnappschüsse der Simulationsbox für einige Punkte der Adsorptionsisothermen mit stark attraktiven <i>HEAD-ADS</i> -Wechselwirkungen	74
5.26	Querschnitte von Schnappschüssen kleiner Oberflächenaggregate; . . .	75
5.27	Normiertes Kopfdichteprofil $P_{HEAD}(z)$ entlang der z -Achse für verschiedene Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad}	75
5.28	Abhängigkeit des Symmetrieparameters P_{sym} von der Adsorptionswechselwirkung ε_{ad}	76
5.29	Oberflächenkonzentration der beiden Teilschichten A und B für geschlossene Bischichten oberhalb der CAC	76
5.30	Orientierungsordnungsparameter S_o der beiden Teilschichten für verschiedene Adsorptionswechselwirkungen ε_{ad}	77
5.31	Hydrophobierung der Oberfläche A_{phob} als Funktion der Tensidkonzentration ϕ für die untersuchten Adsorptionswechselwirkungen $\varepsilon_{ad} = -0.25, -0.75, -1.00, -1.25$ und -1.50	78

5.32	Adsorptionsisothermen ($T^* = 1.0$) für heterogene Oberflächen mit vier Domänen unterschiedlicher Adsorptionswechselwirkung $\varepsilon_{ad} = -0.5, -0.75, -1.0$ und -1.5	80
5.33	Schnappschüsse von Oberflächenaggregaten über der heterogenen Oberfläche	81
5.34	Adsorptionsisothermen für hydrophile und hydrophobe homogene Oberflächen; $T^* = 1.0$	83
5.35	Darstellung der acht Oberflächen mit hydrophoben Einzeldomänen in hydrophiler Umgebung.	84
5.36	Einfluss hydrophober Einzeldomänen auf die Adsorption an hydrophilen Oberflächen	85
5.37	Lokale Messwerte für eine adsorbierte Schicht auf einer hydrophilen Oberfläche mit einer hydrophoben Domäne	86
5.38	Schnitt durch das Profil der Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ (hydrophobe Domänen mit hydrophiler Umgebung)	87
5.39	Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben Domänen . . .	89
5.40	Einfluss hydrophiler Einzeldomänen auf die Adsorption an hydrophoben Oberflächen	90
5.41	Schnitt durch das Profil der Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ (hydrophile Domänen mit hydrophober Umgebung)	92
5.42	Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophilen Domänen . . .	93
5.43	Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben $\alpha'_{phob}(D_s)$ bzw. hydrophilen $\alpha'_{phil}(D_s)$ Einzeldomänen (Vergleich mit dem Modell) . .	95
5.44	Darstellung der acht schachbrettartigen Oberflächen.	96
5.45	Adsorption an schachbrettähnlichen Oberflächen	97
5.46	Lokale Werte für eine adsorbierte Schicht auf einer schachbrettähnlichen Oberfläche	98
5.47	Änderung der Adsorbatstrukturen über schachbrettartigen Oberflächen	99
5.48	Schnitt durch das Profil der Oberflächenkonzentration $\alpha(x, y)$ (schachbrettähnliche Oberflächen)	100
5.49	Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben $\alpha'_{phob}(D_s)$ bzw. hydrophilen $\alpha'_{phil}(D_s)$ Domänen (schachbrettähnliche Oberflächen) . .	101
5.50	Partielle Oberflächenkonzentration über hydrophoben $\alpha'_{phob}(D_s)$ bzw. hydrophilen $\alpha'_{phil}(D_s)$ Domänen schachbrettähnlicher Oberflächen (Vergleich mit dem Modell)	103
5.51	Vergleich zwischen den Koeffizienten von (5.18) für schachbrettartige Oberflächen und Einzeldomänen.	104

5.52	Schnitt durch die Aggregatstrukturen über schachbrettartigen Oberflächen bei $T^* = 1.00$	105
5.53	Querschnitte der gekrümmten Oberflächen und der adsorbierten Bilschicht	106
5.54	Adsorptionsisotherme für Tensidmodelle die bevorzugt Kugel- und Wurm micellen bilden	108
5.55	Höhenprofil und der Querschnitt der Oberflächenaggregate	109
A.1	Schematische Darstellung des Ablaufes zur Ermittlung der Hydrophobierung und des Oberflächenprofils	V
A.2	Darstellung des Oberflächenprofils und der Hydrophobierung	VI

Index

<i>A</i>	Frumkin–Isotherme	68
Adsorptionsisotherme	<i>H</i>	
<i>B</i>	Hemimicelle	73
Berechnung	<i>K</i>	
Clustergrößenverteilung $P(N)$. . .	Krümmung	35
Höhenprofil $h(x, y)$	Krafft-Punkt	6
Hydrophobierung A_{phob}	Kugelflächenfunktionen	XII
Konzentration ϕ	Kuhnsche Segmente	16
Oberflächenkonzentration α	<i>M</i>	
Orientierungsordnungsgrad S_o . . .	Markov-Kette	10
Segmentflächendichteprofil $d_{\Delta z}$. .	Membran	34
Symmetrieparameter P_{sym}	Modelle	
Systemenergie E	Bond-Fluctuation-Modell	15
Trägheitsellipsoid	Flory-Huggins-Modell	15
Vesikelfluktuationen	Gitter-Simulation	15
Wärmekapazität C_V	off-lattice-Simulation	15
Bischicht	Monte-Carlo-Move <i>MCM</i>	9
Bischichtpatch	Monte-Carlo-Simulation	9
Bond-Fluctuation-Modell	großkanonisches Ensemble	12
<i>C</i>	importance-sampling	11
CAC	kanonisches Ensemble	9
CMC	Metropolis Algorithmus	11
coarse-grained	simple-sampling	10
CSAC	Monte-Carlo-Step <i>MCS</i>	9
<i>E</i>	<i>O</i>	
effektive Segmente	osmotischer Druck	38
elastische Konstante κ	<i>P</i>	
Ensemble	Paarwechselwirkungen	19
großkanonisch, μVT	Packungsparameter	6
kanonisch, NVT	periodische Randbedingungen	18
excluded-volume-Wechselwirkung . . .	pseudophase separation model	8
<i>F</i>		
Fowler–Isotherme		68

R

reverse orientation model 8, 74

S

self-consistent field Theorie (SCF) 1

small surface micelle model 8

Square-Well-Wechselwirkung 19

surface bilayer model 8

V

Vesikel X, 34

W

Wechselwirkung

 Implizites Lösungsmittel 20

 Hartkugelwechselwirkung 17

 Intermolekulare Wechselwirkung . 19

 Intramolekulare Wechselwirkung . 20

Z

zweidimensionale Kondensation 69

V e r s i c h e r u n g

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr. Hans-Jörg Mögel

Dr. Peter Schiller

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, 08.01.2009

Thomas Zehl

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. H.-J. Mögel für die interessante und anspruchsvolle Themenstellung, die vielen anregenden Diskussionen sowie die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Dr. P. Schiller danke ich für seine Geduld, seine vielfältigen Anregungen und Diskussionen.

Für die Erstellung der Simulationsprogramme, viele kleine und große Hilfestellungen sowie die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre danke ich Dr. M. Wahab.

Ferner danke ich meinen Kollegen aus den Instituten für Physikalische und Anorganische Chemie für das positive Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Schlussendlich danke ich meinen Eltern, meinem Bruder, meiner Freundin Doreen und deren Familie, die mir während meiner Promotion viel Unterstützung und Verständnis entgegengebracht haben.